



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques : Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Walid Mabrouk

► **To cite this version:**

Walid Mabrouk. Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques : Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Thermique [physics.class-ph]. Conservatoire national des arts et métiers - CNAM; Université Tunis El Manar. Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles de Tunis (Tunisie), 2012. Français. NNT : 2012CNAM0794 . tel-00697008

HAL Id: tel-00697008

<https://theses.hal.science/tel-00697008>

Submitted on 14 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



le cnam

Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris

Laboratoire des Matériaux

THÈSE présentée par : **Walid MABROUK**

soutenue le : **10 Mars 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur du Conservatoire National des Arts et Métiers**

Discipline/ Spécialité : **Chimie**

TITRE de la thèse :

Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

THÈSE dirigée par :

Mr. FAUVARQUE Jean François	Professeur, Cnam
Mme. MATOUSSI Fatma	Professeur, Insat
Mr. SOLLOGOUB Cyrille	Maitre de conférences, Cnam

RAPPORTEURS :

Mr. ROZIERE Jaques	Professeur, Université Montpellier 2
Mr. HAMROUNI Béchir	Professeur, Faculté des Sciences de Tunis

JURY :

Mr. BOUJLEL Khaled	Professeur, Faculté des Sciences de Tunis
Mr. CHEVALIER Jean-Pierre	Professeur, Conservatoire des Arts et Métiers
Mr. BELLAKHAL Nizar	Professeur, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies
Mr. OGIER Lionel	Docteur, Société ERAS Labo



le cnam



THESE

Soutenue et présentée publiquement à la Faculté des Sciences de Tunis pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN CHIMIE

par

MABROUK Walid

Titre : Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Title : Synthesis and characterization of new protonic membranes. Proton exchange membrane in fuel cell applications.

Soutenue le 10-03-2012 devant la commission d'examen composé de :

Pr. Khaled BOUJLEL	Président	Faculté des Sciences de Tunis
Pr. Jacques ROZIERE	Rapporteur	Université Montpellier 2
Pr. Béchir HAMROUNI	Rapporteur	Faculté des Sciences de Tunis
Pr. Jean-Pierre CHEVALIER	Examineur	Conservatoire National des Arts et Métiers
Pr. Nizar Bellakhal	Examineur	Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies
Pr. Fatma MATOUSSI	Directeur de thèse	Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies
Pr. Jean François FAUVARQUE	Directeur de thèse	Conservatoire National des Arts et Métiers
Dc. Lionel Ogier	Invité	Société ERAS Labo

DEDICACES

A mes parents,

A mon frère, mes sœurs et les petit(e)s de la famille,

A ceux qui ont suivi ce travail avec grand intérêt et qui l'ont enrichi avec leurs conseils et leurs critiques constructives. Je tiens à remercier tous les membres des laboratoires : chercheurs, techniciens et étudiants, que je ne peux pas malheureusement les citer individuellement, pour leurs bonnes humeurs, pour leurs esprits d'équipe.

Enfin, je voudrais remercier tous ceux et toutes celles qui, de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, ont participé à l'aboutissement de ce travail.

A mon ange

MABROUK Walid

Remerciements

Ce travail de recherche constitue ce mémoire de Doctorat en Chimie. Il a été mené conjointement au laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie de la Faculté des Sciences de Tunis (L.C.A.E), au laboratoire des Matériaux Industriels du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris, (C.N.A.M.) et au sein de la société ERAS Labo à St Nazaire Les Eymes, Grenoble, France sous la codirection scientifique des Professeurs **Jean François FAUVARQUE**, **Fatma MATOUSSI** et **Cyrille SOLLOGOUB**. Il m'est difficile en si peu de mots de leur exprimer ma plus vive reconnaissance pour la confiance qu'ils ont su me témoigner, l'aide scientifique, les encouragements et les conseils précieux qu'ils n'ont pas cessé de me prodiguer au cours de ces longues années de thèse. Je les remercie pour le choix du sujet de thèse et ainsi que toutes les facilités qu'ils ont mis à ma disposition afin de bien mener mes travaux. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Les expériences ont été menées, en grande partie, au sein de la société ERAS Labo à Saint Nazaire Les Eymes, Grenoble. Cette société est sous la direction scientifique de monsieur le professeur **Michel VIDAL** et sous la direction administrative de monsieur **Serge VIDAL**. Je les remercie vivement pour leur accueil, leurs aides et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en m'acceptant dans leur société.

Monsieur **K. BOUJLEL**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes plus hautes considérations.

Messieurs les Professeurs **B. HAMROUNI** et **J. ROZIERE** pour pouvoir consacrer une part de leurs temps à évaluer ce travail et d'en être les rapporteurs. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

J'associe mes remerciements à Messieurs les Professeurs **N. BELAKHAL** et **J. P. CHEVALIER** pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse et d'en être les examinateurs. Je tiens à les remercier vivement.

Je dois aussi un grand merci à Mr. **L. OGIER** responsable de projets à Eras Labo dont j'ai suivi les précieux conseils au cours des différentes synthèses réalisées pendant ce travail de thèse. Merci pour son aide scientifique et ses encouragements.

Je voudrais aussi exprimer toute ma reconnaissance à monsieur le Pr. **Jean Yves Sanchez** et madame **Christina Iojoiu** pour leurs conseils scientifiques et l'accueil chaleureux dans leur laboratoire.

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur le Pr. **Mohamed DACHRAOUI**, directeur du Laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie à la Faculté des Sciences de Tunis de m'avoir accueilli chaleureusement depuis mes travaux de mastère et de m'avoir facilité l'accès au Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris et à l'Université de Cergy Pontoise pour réaliser mes travaux de mastère et de thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour sa confiance et sa bienveillance. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je dois un grand remerciement à l'**Agence Nationale pour la Recherche et la Technologie (ANRT)** et également à la **Région Rhône Alpes** pour leurs soutiens financiers et matériels.

Résumé en français

La synthèse et la caractérisation de nouvelles membranes à conduction protonique, pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ont été réalisées. Une étude sur des molécules modèles a permis de mieux appréhender la stabilité thermique et électrochimique du polyéthersulfone sulfoné (S-PES). Des membranes à base de polyéthersulfone sulfoné greffés à l'octylamine (S-PESOS) et des membranes mixtes à base de S-PESOS et S-PES ont été caractérisées d'un point de vue physicochimique et électrochimique.

L'effet de la réticulation chimique sur les propriétés des membranes a été évalué. Les membranes réticulées présentent des bonnes propriétés mécaniques, des conductivités ioniques et une stabilité chimique suffisantes pour être utilisées dans les piles à combustible à membrane échangeuse de proton. L'étude des propriétés de transport dans ces électrolytes acides a été approfondie en corrélant des mesures thermiques avec des mesures électrochimiques, thermomécaniques et les performances en pile.

Mots clés: pile à combustible à membrane échangeuse de protons, conductivité ionique, taux de sulfonation, polyéthersulfone.

Résumé en anglais

The synthesis and characterizations of new membranes with for proton exchange membrane fuel cell were carried out. Thermal and electrochemical stability of sulfonated polyethersulfone (S-PES) were studied. Sulfonated polyethersulfone grafted with octylamine (S-PESOS) membranes and binary S-PESOS and S-PES membranes were characterized from a physicochemical and electrochemical point of view.

The effect of chemical cross-linking on the membrane properties was evaluated. The cross-linked membranes showed sufficient mechanical properties, ionic conductivities and chemical stability to be used as electrolyte in the proton exchange membrane fuel cell. The proton transport mechanisms, in this acid electrolyte, were deepened correlating thermal and electrochemical properties, thermomechanical measurements and fuel cells performances.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell, ionic conductivity, degree of sulfonation, polyethersulfone.

Nomenclatures

$E_{\text{théo}}$	Tension théorique	V
E°	Tension théorique standard	V
E	Tension réelle mesurée de la pile	V
F	Nombre de Faraday	96500 C/mol
I	Intensité de courant	A
J	Densité de courant	A/m ²
i	Courant traversant la pile	A
i_L	Courant limite de diffusion	A
n	Nombre d'électron	-
P	Densité de puissance	W/m ²
S	Surface active de la pile	m ²
D	Débit de gaz dans la pile	L/h
T	Température	°C
$[H_2]$	Concentration de l'hydrogène	mol/L
$[O_2]$	Concentration de l'oxygène	mol/L
$P_{[H_2]}$	Pression Partielle d'hydrogène	Bar
$P_{[O_2]}$	Pression partielle d'oxygène	Bar
η_{act}	Surtension d'activation	V
η_{conc}	Surtension de concentration	V
η_{ohm}	Chute ohmique	V
ν_i	Stœchiométrie des espèces chimiques	-
Σ	Conductivité	mS/cm
η	Taux de gonflement	%

Abréviations des termes utilisés

PAC	Pile à combustible
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
AFC	Pile à combustible alcaline
SOFC	Pile à combustible à céramique solide
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct
MCFC	Pile à combustible à carbonates fondus
EME	Electrode Membrane Electrode
AEME	Assemblage Electrode Membrane Electrode
CEI	Capacité d'échange ionique
PTFE	Poly (Tétra Fluoro Ethylène)
ATG	Analyse Thermo Gravimétrique
DMTA	Analyse Thermo Mécanique et Dynamique
DSC	Analyse Calorimétrique Différentielle
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Tg	Température de transition vitreuse
t_{H^+}	Nombre de transport des ions H^+
PES	PolyEtherSulfone
S-PES	PolyEtherSulfone Sulfoné
PES-NO ₂	PolyEtherSulfone Nitré
PES-NH ₂	PolyEtherSulfone Aminé
S-PESCl	PolyEtherSulfone Sulfochloré
S-PESOS	PolyEtherSulfone OctylSulfonamide Sulfoné
ClNH ₂	PolyEtherSulfone disulfonamide Sulfoné
HEXCl	PolyEtherSulfone Hexaméthylènedisulfonamide Sulfoné
UDNH ₂	PolyEtherSulfone Octyldisulfonamide Sulfoné
Cte	Constante

Table des matières

Remerciements	
Résumé en français.....	
Résumé en anglais	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale.....	
Chapitre 1- Etude bibliographique.....	
1- Problématique générale	5
1-1- Contexte énergétique actuel.....	5
1-2- Les alternatives énergétiques au pétrole	6
2- Pile à combustible	8
2-1- Définition.....	9
2-2- Les composants du cœur de la pile à combustible.....	10
2-2-1- Membrane.....	10
2-2-2- Electrodes	10
2-2-3- Plaque bipolaire	11
2-3- Différents types de piles à combustible	12
2-4- Pile à combustible à membrane échangeuse de protons.....	15
2-5- Le fonctionnement théorique de la pile	17
2-5-1- Polarisation d'activation.....	18
2-5-2- Polarisation ohmique	18
2-5-3- Polarisation de concentration	19
3- Domaines d'applications des piles à combustible.....	20
3-1- Les applications transports	20
3-2- Les applications stationnaires	22
3-3- Les applications portables	23
4- Membrane polymère pour utilisation en pile à combustible.....	25
4-1- Le Nafion [®]	25
4-2- Membranes aromatiques sulfonées.....	30
5- Conclusion	35
Chapitre 2 - Matériel et méthodes	
1- Matériel et méthodes.....	39
1-1- Caractérisation structurale des polymères	39
1-1-1- Résonance Magnétique Nucléaire	39
1-1-2- Spectromètre Infra rouge à transformée de Fourier	39
1-1-3- Calorimétrie à balayage Différentiel	39
1-1-4- Analyse Thermogravimétrique.....	40
1-2- Caractérisation des membranes	41
1-2-1- Taux de gonflement en eau	41
1-2-2- Conductivité par LC-meter HM 8018	42
1-2-3- Nombre de transport par la cellule de Hittorf.....	43

1-2-4- Capacité d'échange ionique.....	45
1-2-5- Analyse thermomécanique et dynamique (DMTA).....	45
1-3- Performance en PEMFC.....	47
1-3-1- Assemblage Electrode Membrane Electrode.....	47
1-3-2- Test en pile à combustible type PEMFC.....	48

Chapitre 3 - Synthèse et caractérisation des polymères échangeurs de protons dérivant de la polyéthersulfone.....

1- Introduction.....	50
2- Stratégies de synthèse des polymères protoniques dérivant de la PES.....	50
3- Synthèse des polymères protoniques dérivant de la PES.....	51
3-1- Synthèse du polyéthersulfone sulfoné (S-PES).....	51
3-1-1- Synthèse du réactif de sulfonation.....	52
3-1-2- Taux de sulfonation.....	53
3-2- Synthèse du polyéthersulfone sulfochloré.....	57
3-3- Synthèse du polyéthersulfone octylsulfonamide sulfoné.....	58
4- Fabrication des membranes mixtes S-PES/S-PESOS.....	63
5- Préparation des membranes réticulées à base de PES sulfochloré.....	66
5-1- Synthèse du polyéthersulfone aminé (PES-NH ₂).....	66
5-1-1- Synthèse du polyéthersulfone nitré.....	66
5-1-2- Hydrogénation du polyéthersulfone nitré.....	69
5-2-Préparation des membranes.....	72
5-2-1- Membranes à base de S-PES greffée à l'octylamine.....	72
5-2-2- Synthèse des membranes réticulées.....	72
6- Conclusion.....	76

Chapitre 4 - Caractérisations physicochimiques et comportement en pile à combustible des membranes à base de polyéthersulfone.....

1- Introduction.....	79
2- Propriétés des membranes greffées S-PESOS.....	79
2-1- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	79
2-2- Analyse calorimétrique différentielle.....	81
2-3- Analyse thermomécanique et dynamique (DMTA).....	82
2-4- Taux de gonflement.....	83
2-5- Conductivité ionique.....	85
2-6- Nombre de transport.....	86
2-7- Performances en PEMFC.....	86
3- Propriétés des membranes mixtes à base de S-PES (1,91 méq/g) et S-PESOS.....	88
3-1- Propriétés des membranes mixtes.....	88
3-1-1- Analyse calorimétrique différentielle.....	88
3-1-2- Taux de gonflement.....	89
3-1-3- Conductivité ionique.....	90
3-2- Performances en PEMFC.....	91
4- Membranes réticulées.....	93
4-1- Propriétés des membranes réticulées.....	93
4-1-1- Analyse thermogravimétrique.....	93
4-1-2- Analyse calorimétrique différentielle.....	94
4-1-3- Taux de gonflement.....	95

4-1-4- Capacité d'échange et conductivité ionique.....	96
4-1-5- Nombre de transport protonique.....	96
4-1-6- Analyse thermomécanique et dynamique	97
4-2- Tests en pile à combustible.....	98
4-3- Tests en PEMFC à haute température	101
4-4- Fonctionnement à longue durée en PEMFC.....	103
5- Conclusion	103
Conclusion générale	105
Références Bibliographiques.....	108
Annexe	118

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Introduction générale

Tableau 1 : Comparaison des vecteurs d'énergie possibles.

Tableau 2 : Différents types de pile à combustible [26].

Tableau 3 : Réaction à l'anode et la cathode pour chaque PAC [26].

Tableau 4 : Caractéristiques des membranes commerciales pour PEMFC [100].

Tableau 5 : Différents polymères acides proposés dans la littérature [139-141].

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des polymères échangeurs de protons dérivant de la polyéthersulfone

Tableau 1 : Taux de sulfonation des différents lots de S-PES synthétisés.

Tableau 2 : Quantité d'octylamine utilisée pour la synthèse des S-PESOS.

Tableau 3 : Interprétation des différents spectres RMN ^1H des S-PESOS.

Tableau 4 : Différents membranes mixtes fabriquées.

Tableau 5 : Interprétation des différents spectres RMN ^1H des différentes membranes mélanges fabriquées.

Tableau 6 : Quantités de réactifs utilisées pour la synthèse des membranes mixtes.

Tableau 7 : Quantités utilisées de matières premières dans la synthèse des membranes

Chapitre 4 : Caractérisations physicochimiques et comportement en pile à combustible des membranes à base de polyéthersulfone

Tableau 1: Comparaison des températures de transition vitreuse mesurées par DSC et DMTA.

Tableau 2 : Nombre de transport des différentes membranes S-PESOS.

Tableau 3 : Taux de gonflement des membranes mixtes S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS.

Tableau 4 : Taux de gonflement des différentes membranes réticulées.

Tableau 5 : Conductivité ionique des différentes membranes réticulées.

Tableau 6 : Nombre de transport des différentes membranes réticulées.

Annexe :

Tableau 1 : Conductivité à différentes températures en fonction du % RH

Liste des figures

Chapitre 1 : Introduction générale

Figure 1 : Différence de température globale moyenne de surface par rapport à la moyenne 1961 -1990, sur la période 1880-2009 [2].

Figure 2 : Véhicules prototypes à pile à combustible.

Figure 3 : Représentation schématique d'une cellule élémentaire de PEMFC [13].

Figure 4 : Représentation schématique de l'Assemblage Electrode Membrane Electrode [14].

Figure 5 : Représentation schématique de la zone de triple contact [19].

Figure 6 : Photo d'une plaque bipolaire.

Figure 7 : Principe de fonctionnement de la PEMFC [30].

Figure 8 : Représentation schématique de la courbe de polarisation d'une PAC [27].

Figure 9 : Bus Citaro (Mercedes-Benz).

Figure 10 : Honda FCX Clarity.

Figure 11 : Photo de la Direct fuel Cell DFC[®]3000.

Figure 12 : SFC EFOY 2200 Fuel cell family.

Figure 13 : SFC EFOY Pro Series.

Figure 14 : Structure chimique du Nafion[®].

Figure 15 : modèle de Hsu et Gierke d'un réseau interconnecté de clusters [108].

Figure 16 : Image de la structure de Nafion[®] selon le modèle de Gebel [113].

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Figure 1 : Schéma représentatif du dispositif expérimental (DSC).

Figure 2 : Schéma de la pince conductimétrique.

Figure 3 : Photo de la cellule de Hittorf.

Figure 4 : Schéma de la migration ionique dans la cellule de Hittorf.

Figure 5 : Photo des deux mors de la DMTA.

Figure 6 : Cellule TDM[®] de 10 cm².

Figure 7 : Cellule Paxitech[®] de 25 cm².

Figure 8 : Photo du potentiostat galvanostat Voltalab[®] PGZ301.

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des polymères échangeurs de protons dérivant de la polyéthersulfone

Figure 1 : Schéma réactionnel de synthèse du S-PES (Na⁺).

Figure 2 : Schéma réactionnel de la synthèse du réactif de sulfonation.

Figure 3 : Spectre RMN ¹H du S-PES (Na⁺).

Figure 4 : Spectre RMN ¹H de PES dans DMSO-d₆ avant sulfonation.

Figure 5 : Spectre RMN ¹H de PES dans DMSO-d₆ après sulfonation.

Figure 6 : Schéma réactionnel de synthèse du PES sulfochloré.

Figure 7 : Spectre RMN ¹H du polyéthersulfone sulfochloré.

Figure 8 : Spectre RMN ¹³C du polyéthersulfone sulfochloré.

Figure 9 : Schéma réactionnel de synthèse du S-PESOS.

Figure 10 : Spectre RMN ^1H du S-PESOS (1,75 méq/g).
 Figure 11 : Spectre RMN ^1H du mélange binaire S-PES (1 H^+ par motif monomère) / S-PESOS (0,8 H^+ par motif monomère).
 Figure 12 : Schéma réactionnel de synthèse du PES- NO_2 en présence du TFAA.
 Figure 13 : Schéma réactionnel de synthèse du PES- NO_2 en présence d'anhydride acétique.
 Figure 14 : Spectre RMN ^1H du polyéthersulfone nitré (1 NO_2 par motif monomère).
 Figure 15 : Schéma réactionnel de synthèse du PES- NH_2 .
 Figure 16 : Spectre RMN ^1H du PES- NH_2 (1 NH_2 par motif monomère).
 Figure 17 : Spectres IR des différents polymères
 Figure 18 : Schéma réactionnel de synthèse de la membrane ClNH_2 .
 Figure 19 : Schéma réactionnel de synthèse du HEXCl
 Figure 20 : Schéma réactionnel de synthèse du UDNHO .
 Figure 21 : Photo de la membrane ClNH_2 .

Chapitre 4 : Caractérisations physicochimiques et comportement en pile à combustible des membranes à base de polyéthersulfone

Figure 1 : Courbes ATG des différentes membranes S-PESOS.
 Figure 2 : Courbes ATG des S-PESOS (1,91 ; 1,4 et 0 méq/g).
 Figure 3 : Courbes DSC des différentes membranes S-PESOS
 Figure 4 : Courbes DMTA des différentes S-PESOS.
 Figure 5 : Taux de gonflement des différentes membranes S-PESOS.
 Figure 6 : Conductivité des membranes S-PESOS en fonction du degré de sulfonation.
 Figure 7 : Comparaison des courbes de polarisation et densité de puissance des membranes S-PESOS, Paxitech[®] H_2/O_2 , $S = 64 \text{ cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d(\text{H}_2) = 324 \text{ mL/min}$, $d(\text{O}_2) = 517 \text{ mL/min}$, $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.
 Figure 8 : Analyse calorimétrique différentielle des différentes membranes mixtes, **1-** S-PES (1,91 méq/g), $T_g = 197 \text{ }^\circ\text{C}$. **2-** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,91 méq/g), $T_g = 186 \text{ }^\circ\text{C}$. **3-** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,75 méq/g), $T_g = 172 \text{ }^\circ\text{C}$. **4-** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,58 méq/g), $T_g = 168 \text{ }^\circ\text{C}$. **5-** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,40 méq/g), $T_g = 151 \text{ }^\circ\text{C}$. **6 -** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (0 méq/g), $T_{g1}; T_{g2} = 149 ; 172 \text{ }^\circ\text{C}$.
 Figure 9 : Conductivité ionique des membranes à base de S-PES et S-PESOS.
 Figure 10 : Courbes de polarisation des différentes membranes non réticulées. Cellule TDM[®], $S = 10 \text{ cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d(\text{H}_2) = 40 \text{ mL/min}$, $d(\text{O}_2) = 100 \text{ mL/min}$, $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.
 Figure 11 : Densité de puissance des différentes membranes mélanges. Cellule TDM[®], $S = 10 \text{ cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d(\text{H}_2) = 40 \text{ mL/min}$, $d(\text{O}_2) = 100 \text{ mL/min}$, $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.
 Figure 12 : Analyse thermogravimétrique des différentes membranes réticulées synthétisées.
 Figure 13 : Analyse calorimétrique différentielle des différents polymères synthétisés.
 Figure 14 : Courbes DMTA des différentes membranes réticulées
 Figure 15 : Courbes de polarisation et densité de puissance des membranes réticulées. Cellule TDM[®], $S = 10 \text{ cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, débit (H_2) = 40 mL/min, débit (O_2) = 100 mL/min, $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.
 Figure 16 : Courbes de polarisation et de densité de puissance des assemblages réalisés avec les membranes réticulées. Cellule Paxitech[®], $S = 64 \text{ cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, débit (H_2) = 321 mL/min, débit (O_2) = 517 mL/min, $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.
 Figure 17 : Evolution de la température des PEMFC au cours de fonctionnement.
 Figure 18 : Courbes de polarisation, membrane Nafion[®] et ClNH_2 . Cellule Paxitech[®], coefficient stœchiométrique 1,2 en H_2 et 1,6 en O_2 , $S = 25 \text{ cm}^2$, $d(\text{H}_2) = 120 \text{ mL/min}$, $d(\text{O}_2) = 300 \text{ mL/min}$, $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$.

Figure 19 : Courbes de densité de puissance, membrane Nafion[®] et ClNH₂. Cellule Paxitech[®], coefficient stœchiométrique 1,2 en H₂ et 1,6 en O₂, S = 25 cm², d(H₂) = 120 mL/min, d(O₂) = 300 mL/min, P(H₂) = P(O₂) = 1 bar.

Annexe :

Figure 1 : courbe de polarisation pour une stœchiométrie 1.5/2

Figure 2 : courbe de polarisation pour une stœchiométrie 1.5/3

Figure 3 : évolution de la conductivité en fonction du %RH à 80°C, 92 °C et 100°C.

Introduction générale

Actuellement le pétrole représente avec le charbon et le gaz naturel environ 86,4 % de la consommation mondiale d'énergie, le nucléaire 5,5 %, l'énergie hydraulique 6 %, et enfin les énergies renouvelables 1,7 %. Ceci ne devrait pas changer jusqu'à 2020 [1]. Mais après cette date, l'évolution vers une diversification et une décentralisation accrues de la production d'énergie devrait s'accélérer sous la pression conjointe des nouvelles contraintes économiques, écologiques et géopolitiques.

L'utilisation massive des énergies fossiles n'est en effet pas tenable sur le long terme, d'une part parce que leurs coûts d'exploitation vont considérablement augmenter à partir de 2030-2040 à cause de l'épuisement des réserves fossiles et d'autre part parce que ces énergies sont largement responsables des émissions de CO₂, gaz qui entraîne le réchauffement de la planète. Il est vrai que ces émissions des gaz à effet de serre ont augmenté de 10 % depuis 1990. Le protocole de Kyoto prévoit que les pays industriels doivent réduire en moyenne de 5,2 % leurs émissions de gaz à effet de serre entre 2008-2012 [2]. Lors de la réunion plénière du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) à Paris en 2003, les premiers ministres ont confirmé l'objectif ambitieux d'une division par deux des émissions mondiales de gaz à effet de serre avant 2050.

Nous devons donc préparer notre avenir énergétique en faisant appel aux ressources inépuisables dont nous disposons dès aujourd'hui et que nous appelons les énergies renouvelables.

A l'heure actuelle, le problème de l'énergie éolienne et de l'énergie solaire est qu'elles nous arrivent de façon intermittente avec des variations saisonnières, ce qui est impossible à gérer une utilisation en continu. C'est là qu'intervient la combinaison énergies renouvelables / hydrogène, qui forme un binôme très prometteur pour l'avenir. On peut signaler que l'hydrogène, contrairement au pétrole et au gaz naturel, n'est pas une source d'énergie, mais un vecteur d'énergie.

La pile à combustible (PAC) constitue un maillon essentiel de l'économie basée sur l'hydrogène. Mais, en dépit des progrès réalisés depuis 10 ans, ce maillon est encore loin d'être stabilisé sur le plan technologique et souffre encore d'un coût de production trop élevé. Le bilan environnemental est particulièrement favorable à l'émergence des piles à combustible, tant en terme d'émission de bruit que d'émission de polluants et de CO₂. En matière d'énergie l'utilisation des piles à combustible est une solution attrayante. Cette technologie permet de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique. Elle est présentée comme étant un moyen écologique de production d'énergie puisque le seul déchet que la pile produit est l'eau. C'est pourquoi depuis le début des années 1990, elle connaît un

regain d'intérêt. Rappelons qu'il existe différents types de piles à combustible parmi lesquels on cite la pile à membrane échangeuse de protons ou PEMFC. Cette pile allie l'avantage de la technologie tout solide à un fonctionnement à basse température. La membrane y joue le double rôle de séparateur et d'électrolyte.

Afin d'assurer le bon fonctionnement de la pile, la membrane doit présenter diverses propriétés, en particulier un transfert efficace des protons de l'anode vers la cathode. En effet, une grande conductivité protonique est requise. De plus, la membrane doit être imperméable aux gaz (l'hydrogène et l'oxygène). Dans le cas des piles à combustible à méthanol direct (DMFC), il est également nécessaire que la perméabilité au méthanol soit minimale. De plus, la membrane doit être stable chimiquement car elle fonctionne en milieu oxydant. Elle doit avoir de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle. Idéalement, la stabilité des propriétés est souhaitée quel que soit l'état d'hydratation de la membrane. En effet, la quantité d'eau présente dans la pile est difficile à contrôler dans la mesure où l'eau est produite en continu. Or les membranes classiquement utilisées dans ces piles sont très hydrophiles et leurs propriétés sont dépendantes de leur état d'hydratation. Enfin, toutes ces propriétés doivent être compatibles avec une température de travail de la pile supérieure ou égale à 80 °C.

Aujourd'hui, aucune membrane ne répond parfaitement à toutes ces exigences. Cependant la membrane Nafion[®] développée dès 1962 par Dupont est considérée comme une référence dans ce domaine. Le Nafion[®] est un copolymère fluoré possédant des groupements sulfonates. Il possède d'excellentes qualités de conductivité ionique, de résistance chimique ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle. Il est par contre trop perméable au méthanol pour une application en DMFC, et son prix est trop élevé pour une commercialisation en masse. L'invention d'une membrane efficace à un prix réduit reste un défi majeur pour tous les chercheurs. A cela viennent s'ajouter les difficultés liées à la production et au stockage de l'hydrogène. Ainsi, malgré les nombreux travaux réalisés dans ce domaine, seuls des prototypes de voitures fonctionnant avec la pile à combustible sont présentés par les constructeurs automobiles. Toyota a pu passer à la commercialisation de ces véhicules à PAC et elle a mis en circulation 22 unités au Japon et 11 unités aux Etats-Unis.

De très nombreuses recherches sont actuellement menées pour trouver une membrane qui pourrait remplacer la membrane perfluorée Nafion commercialisée par Dupont, qui est utilisée dans la plupart des piles à combustibles actuelles malgré ses nombreux inconvénients. Notre étude s'inscrit dans ce cadre et a pour objectif de mettre au point un assemblage Membrane Electrode (MEA) convaincant d'un point de vue commercial. Ceci implique la

mise en œuvre d'une membrane efficace possédant une durée de vie en MEA supérieure à 40000 heures à un prix ne dépassent pas 20 Euro par m².

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des collaborations existant entre le Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris et la Faculté des Sciences de Tunis. Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués dans le cadre d'une thèse à bourse Cifre en collaboration entre l'Agence Nationale pour la Recherche et la Technologie (ANRT) et l'entreprise ErasLabo. Cette dernière a plusieurs relations avec plusieurs entreprises et des laboratoires de recherche par exemple le Laboratoire d'Electrochimie et de Physico Chimie des Matériaux et des Interfaces, Grenoble dans lequel une partie de ce travail a été réalisé. Notre objectif consiste en l'élaboration de nouvelles membranes échangeuses de protons utilisables dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Les membranes fabriquées doivent combiner les propriétés de stabilité chimique et thermique avec une bonne conductivité ionique. Le produit de départ utilisé est le polyéthersulfone (PES) commercial. Il a été choisi comme polymère de départ car il présente plusieurs avantages : un faible coût, une bonne stabilité chimique et mécanique et parce qu'il est susceptible de modifications pouvant lui conférer les propriétés recherchées.

Les synthèses ont été abordées de trois façons différentes, par greffage de chaînes pendantes, par l'élaboration des membranes mixtes et par réticulation chimique.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Le premier est une étude bibliographique. Après avoir présenté le contexte socioéconomique et environnemental de ces recherches et le principe de fonctionnement de la pile à combustible, une attention particulière a été portée sur les membranes conductrices protoniques développées à ce jour et sur les polymères aromatiques d'une manière générale.

Le second chapitre présente les méthodes, les conditions opératoires et les appareils utilisés au cours des synthèses et les différentes caractérisations physiques et électrochimiques.

Le troisième chapitre concerne le travail de synthèse réalisé pour obtenir les polymères acide. Dans une première partie, la mise au point de la synthèse des polymères est exposée. Ainsi des composés modèles de polyéthersulfones sulfonés (S-PES) ont été préparés afin de déterminer les meilleures conditions pour la synthèse des membranes. La seconde partie du chapitre est consacrée à la préparation et aux caractérisations structurales de nouveaux polymères de la famille des polyéthersulfones sulfonés. La fabrication des membranes réticulées et non réticulées a été réalisée selon la méthode dite de coulée - évaporation d'une solution de polymère.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés des membranes non réticulées (les membranes polyéthersulfones octylsulfonamides sulfonés nommées (S-PESOS) et les membranes mixtes à base de S-PESOS et S-PES) dans un premier temps. Plus particulièrement, nous nous sommes attachés à évaluer leurs stabilités thermiques et chimiques, leurs capacités d'échange ionique, leurs conductivités ioniques et surtout leurs performances en pile à combustible. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés des membranes réticulées (CINH₂, UDNHO et HEXCl). Pour ces membranes une réticulation chimique a été réalisée afin d'obtenir des membranes stables dans l'eau à haute température et d'assurer ainsi un bon fonctionnement en PEMFC. L'influence de la réticulation sur la structuration de la membrane a été étudiée. Les propriétés électrochimiques et thermomécaniques ont été ensuite mesurées. Les performances en PEMFC ont pu être évaluées.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1- Problématique générale

1-1- Contexte énergétique actuel

Après la première révolution industrielle au 19^{ème} siècle associée à l'avènement de la vapeur, après l'invention de l'automobile et de l'avion dans les années 1900, après l'avènement plus récent de l'électronique, tous les experts s'accordent à dire qu'une nouvelle révolution va s'opérer au cours du 21^{ème} siècle dans le domaine de l'énergie, consécutive à l'épuisement progressif des ressources en pétrole. Depuis les trois chocs pétroliers de 1973, 1979 et celui de 2008, les sociétés industrialisées ont pris conscience de la dépendance de leur approvisionnement énergétique vis-à-vis du pétrole, source d'énergie fossile et donc présente en quantité finie sur la planète. Si depuis 10 ans, certains experts annonçaient l'épuisement des réserves dans 30 ans, les données actuelles sont beaucoup plus optimistes. Par exemple dans un rapport de la BP 2010 [1], sur la base des réserves prouvées actuelles et de la consommation mondiale, les experts n'annoncent pas la fin du pétrole avant au moins 40 ans.

Ceci étant, d'autres arguments de poids en faveur de cette révolution énergétique sont venus s'ajouter. On retrouve ainsi au centre des préoccupations de l'US Department of Energy et de la commission européenne, la sécurité de l'approvisionnement énergétique. Les économies occidentales sont en effet extrêmement dépendantes de leurs importations d'hydrocarbures en provenance des pays du Moyen-Orient. Un autre argument qui commence à prendre en compte le grand public, c'est la montée actuelle des coûts du brut. Sur un plan plus critique et sensible, un argument écologique commence à être pris plus sérieusement en considération. En effet, les alertes répétées des climatologues tels que Jan Jouzel (médaille d'or du CNRS en 2002) concernant le réchauffement climatique commencent à interpeller les instances gouvernementales et le grand public. Leur constat est simple : les rejets massifs de CO₂, dus aux activités humaines et en particulier à l'utilisation des hydrocarbures, provoquent une augmentation de l'effet de serre dont les conséquences sur la température ne sont plus à démontrer mais sont bien réelles [2], comme en témoigne le graphique couramment utilisé de la figure 1.

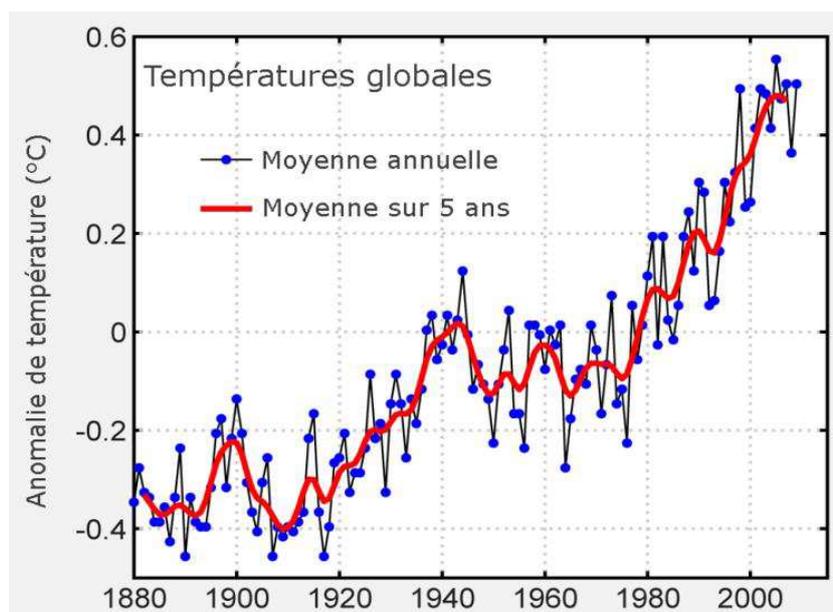


Figure 1: Différence de température globale moyenne de surface par rapport à la moyenne 1961-1990, sur la période 1880-2009 [2].

Si les accords politiques tels que le protocole de Kyoto signé par 84 pays en 1998, ou encore la cotation sur le marché européen de la tonne de CO₂ depuis le 1^{er} janvier 2005, sont des solutions qui, à court terme, devraient entraîner une réduction des émissions de CO₂ des pays industrialisés [3], les vraies solutions devront être apportées par la recherche de nouvelles sources d'énergie propres. Depuis quelques années, des sommes colossales sont engagées dans cette voie par les gouvernements et les industriels de l'énergie et de l'automobile.

1-2- Les alternatives énergétiques au pétrole

Pour faire face à plus ou moins long terme au tarissement inéluctable des réserves de pétrole, la révolution énergétique à venir devra trouver des alternatives aux deux rôles que détient le pétrole à l'heure actuelle : source d'énergie primaire (au même titre que le charbon, le gaz naturel, les énergies renouvelables et nucléaires) et vecteur énergétique (tableau 1).

Tableau 1 : Comparaison des vecteurs d'énergie possibles.

	<i>Biocarburants</i>	<i>Méthanol</i>	<i>Electricité</i>	<i>Hydrogène</i>	<i>Pétrole</i>
<i>Production</i>	Agriculture	H ₂ + CO ₂	Nucléaire ou énergies renouvelables	Electrolyse de l'eau, reformage de gaz naturel ou de charbon	Puits
<i>Avantages</i>	Utilisation identique au pétrole	Stockage et distribution aisée	Distribution aisée	non polluant. produit chaleur, électricité	Pratique à extraire, stocker et transporter, Importante valeur énergétique
<i>Inconvénients</i>	Production limitée	Densité énergétique faible	Stockage cher et difficile (batteries), production peu flexible	Stockage difficile	Réserves limitées
<i>Usages</i>	Transports	Piles à combustibles	Transport, industrie, usage domestique, ...	Transport, stockage de l'électricité	Transport, chauffage, industrie, usage domestique, ...

Si les avis sont en apparence partagés « entre les partisans des énergies renouvelables (les mouvements écologistes notamment, mais aussi des économistes tels que W. W. Clark et J. Rifkin [4]) et ceux du nucléaire (France, Japon, USA) » quant à la source primaire qui prédominera, un consensus semble s'être formé autour de l'hydrogène comme vecteur énergétique principal du domaine des transports. Au-delà de l'aspect non polluant de l'hydrogène, c'est de toutes les solutions celle qui remet le moins en cause nos modes de consommation et continuerait d'assurer la pérennité des grandes industries de l'automobile et de l'énergie.

Il n'est donc pas surprenant de constater que tous les grands constructeurs automobiles possèdent leur prototype de véhicule à hydrogène, que ce soit à combustion directe (BMW)

ou à pile à combustible (GM, PSA, Nissan, Daimler Chrysler, Toyota, Honda, etc). Des études prévoient, au niveau mondial, deux millions de véhicules à pile à combustible (bus et automobiles individuelles (Figure 2)) sur les routes d'ici 2020.



Honda, Juin 2008



Suzuki SX4FC, Juillet 2008

Figure 2 : Véhicules prototypes à pile à combustible.

D'une manière plus générale, l'enthousiasme pour l'hydrogène est tel que de très nombreuses structures regroupant les acteurs industriels, académiques et gouvernementaux ont vu le jour au niveau national et international [5-7]. On peut par exemple citer l'International Conference on Hydrogen Energy (ICHE), l'association française de l'hydrogène (AFH2), l'European Hydrogen Association (EHA), et l'International Association for Hydrogen Energy (IAHE).

Cependant, malgré le potentiel de l'hydrogène comme vecteur énergétique du proton, ni la technologie, ni le coût économique ne permettent d'envisager une large diffusion à moyen terme. Ainsi, les industriels appellent aujourd'hui à un retour vers une recherche plus en amont et plus fondamentale sur les trois thématiques de recherche qui concernent : la production d'hydrogène, le stockage de l'hydrogène et les piles à combustible, en particulier les membranes et les assemblages électrodes membranes électrodes.

2- Pile à combustible

La pile à combustible a été découverte il y a plus de 170 ans par W. R. Grove [8-10]. Mis à part les générateurs inspirés des travaux de Bacon [11] utilisés par les programmes spatiaux américains Gemini (1963) et Apollo (1969), cette technologie est restée oubliée pendant de nombreuses années. Il faudra attendre le début des années 1990 pour que les recherches reprennent.

2-1- Définition

La pile à combustible permet la fabrication de l'électricité grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible (par exemple l'hydrogène), couplée à la réduction sur une deuxième électrode d'un oxydant tel que l'oxygène de l'air.

Dans le cas le plus simple, les piles sont formées de deux électrodes séparées par un électrolyte (isolant électronique) au travers duquel s'effectue le transport ionique (figures 3 et 4) [12]. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode, électrolyte, cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs formant ainsi un empilement désigné le plus souvent par le terme anglais Stack.

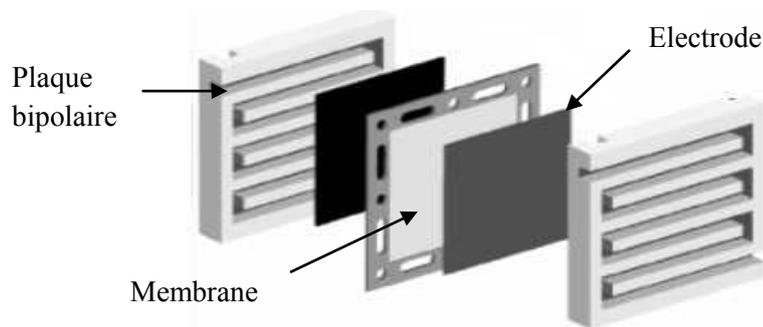


Figure 3 : Représentation schématique d'une cellule élémentaire de PEMFC [13].

L'électrode en pile à combustible comporte une couche de diffusion et une couche active (figure 4).

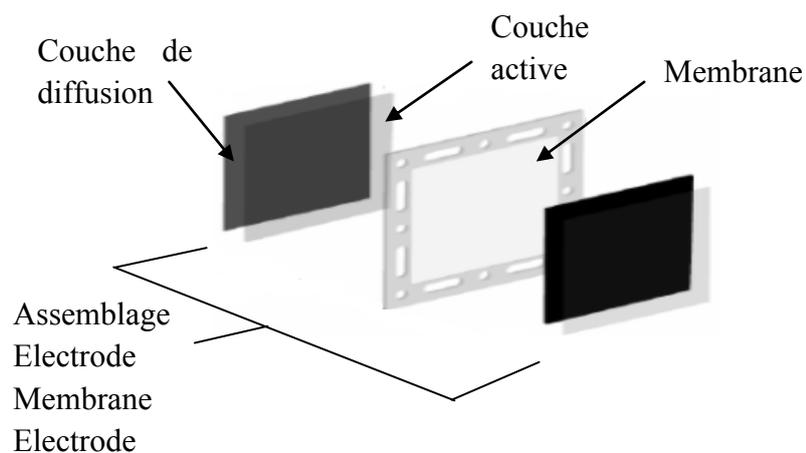


Figure 4 : Représentation schématique de l'Assemblage Electrode Membrane Electrode [14].

2-2- Les composants du cœur de la pile à combustible

2-2-1- Membrane

La membrane est un élément clé du système pile à combustible [15-17]. Celle-ci doit assurer plusieurs fonctions : isoler électriquement les deux électrodes, assurer la conductivité ionique en permettant le transfert des ions d'une électrode vers l'autre, séparer efficacement les gaz afin d'éviter le contact direct du combustible et du gaz oxydant, etc.

2-2-2- Electrodes

Les électrodes sont constituées par un feutre ou papier de carbone dont la face en contact avec l'électrolyte est enduite par une pâte contenant du carbone platiné, du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et un électrolyte polymère conducteur protonique. Les électrodes volumiques, siège des réactions d'oxydoréduction, sont constituées de deux couches. La première est une couche de diffusion de gaz et la seconde est une couche active. Les épaisseurs actuelles des électrodes sont de l'ordre de 400 μm , dont moins de 50 μm représentent la couche active.

La couche de diffusion est composée généralement de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle permet d'assurer la distribution des gaz vers la couche active. Cette alimentation doit être la plus homogène possible sur toute la surface de l'électrode et doit atteindre la plus grande partie du catalyseur, afin d'éviter le phénomène du point chaud dû au caractère exothermique de la réaction électrochimique. Son second rôle, qui est d'une importance vitale pour la pile, est de garantir une évacuation de l'eau produite par les réactions. Une mauvaise élimination de celle-ci contrarie l'accès du gaz à la couche active et interrompt la réaction (noyage de la cathode), ce qui explique l'utilisation du PTFE dans sa composition. La couche de diffusion constitue aussi le lien électrique entre la couche active et la plaque bipolaire. Elle doit donc être bonne conductrice d'électrons. Ses composants doivent avoir une bonne inertie chimique dans le milieu acide et corrosif de la pile. C'est pourquoi le carbone est généralement employé comme composant principal dans cette couche [18].

La couche active est le siège de la réaction électrochimique. Elle doit donc assurer la présence du gaz réactif, des protons ainsi que des électrons : zone de triple contact (gaz / électrolyte / électrode), primordial pour le bon fonctionnement de la pile (figure 5). Elle est constituée de carbone platiné mélangé avec un électrolyte polymère conducteur protonique et

un polymère hydrophobe tel que le PTFE. L'électrolyte assure le transfert des ions et des gaz réactifs. Le carbone garantit la conduction électronique. Sa porosité permet la présence du polymère hydrophobe et l'alimentation en gaz réactif et le dégagement des gaz inactifs.

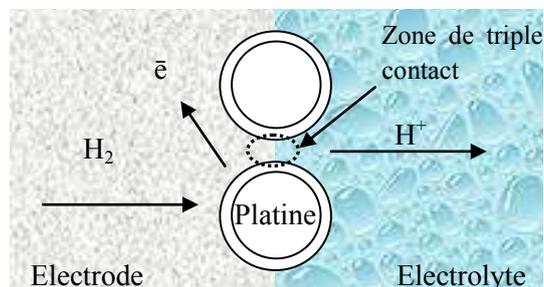


Figure 5 : Représentation schématique de la zone de triple contact [19].

2-2-3- Plaque bipolaire

La plaque bipolaire est la frontière entre deux cellules élémentaires de pile à combustible. Elle intervient dans leur tenue mécanique et assure la liaison électrique entre les deux plaques mono polaires et le circuit externe. Elle joue ainsi le rôle de conducteur électronique entre l'anode productrice d'électrons et la cathode consommatrice d'électrons de la cellule voisine. Elle supporte des canaux d'alimentation en gaz situés sur les deux côtés. Une face sert de distributeur d'hydrogène vers l'anode d'une cellule et l'autre face répartit l'oxygène dans de la cellule voisine. La distribution doit être la plus homogène possible.

Les plaques bipolaires accolées aux électrodes, elles permettent la diffusion des gaz [20] vers les électrodes, la collecte des électrons ainsi que la régulation des flux d'eau (évacuation et humidification de la membrane). En plus de leur propriété de conduction électrique, elles doivent être imperméables aux gaz et inertes chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu. Ces plaques sont le plus souvent en graphite [21].

Le nombre de canaux, leurs dimensions (largeur, profondeur, longueur) et celles des voiles intermédiaires interviennent fortement dans les propriétés de circulation des gaz. Ils déterminent le régime hydraulique diphasique dans la cellule, la résistance au transfert d'électrons vers la couche de diffusion et les surfaces de la couche active travaillant réellement (Figure 6).

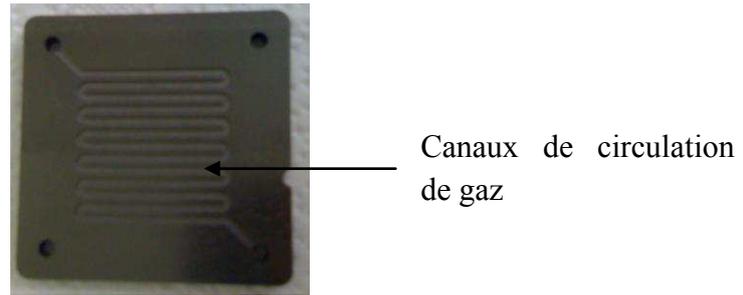


Figure 6 : Photo d'une plaque bipolaire.

2-3- Différents types de piles à combustible

Il existe différents types de piles qui se différencient généralement par la nature de leur électrolyte [22-24]. Une exception dans cette classification est la pile de type DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) qui est en fait une PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode. Une autre caractéristique utilisée pour classer les piles est leur température de fonctionnement. On distingue en effet les piles basses températures PEMFC, DMFC, AFC (alcaline Fuel Cell), FAFC (Formic Acid Fuel Cell), DBFC (Direct Borohydrate Fuel Cell) et PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) et les piles hautes températures SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) et MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) qui fonctionnent entre 600 et 1000 °C [25-28].

Tableau 2 : Différents types de pile à combustible [26].

<i>Type de pile</i>	<i>Nom</i>	<i>Ion mis en oeuvre</i>	<i>Température de fonctionnement</i>	<i>Gaz/liquide à l'anode</i>	<i>Oxygène à la cathode</i>	<i>Domaine d'application</i>	<i>Niveau de développement</i>
<i>AFC</i>	Pile à combustible alcaline	OH ⁻	65-90 °C	Dihydrogène	Dioxygène	Portable, transport	Utilisé
<i>DBFC</i>	Pile à combustible à hydrure de bore direct	OH ⁻	20 à 80 °C	NaBH ₄ en solution	Dioxygène	Développement	Portable
<i>PEMFC</i>	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	H ⁺	60-100 °C	Dihydrogène	Dioxygène	Automobile, portable, cogénération, maritime	Prototype et commercial
<i>DMFC</i>	Pile à combustible à méthanol direct	H ⁺	90-120 °C	Méthanol	Dioxygène	Portable, transport stationnaire	Commercial
<i>PAFC</i>	Pile à combustible à acide phosphorique	H ⁺	200 °C	Dihydrogène	Dioxygène	Cogénération, transport stationnaire	Développement
<i>MCFC</i>	Pile à combustible à carbonates fondus	CO ₃ ²⁻	650 °C	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	Dioxygène	Cogénération, production centralisée d'électricité, maritime	Commercial
<i>SOFC</i>	Pile à combustible à oxyde solide	O ²⁻	800-1050 °C	Dihydrogène	Dioxygène	Stationnaire	Prototype
<i>FAFC</i>	Pile à combustible à acide formique	H ⁺	90-120 °C	Acide formique (acide méthanoïque)	Dioxygène	Développement	Portable

Les différentes réactions à l'anode et à la cathode des différents types de piles à combustible sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Réaction à l'anode et la cathode pour chaque PAC [26].

Nom	Réaction à l'anode	Réaction à la cathode
AFC	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{OH}^-$
DBFC	$\text{NaBH}_4 + 8 \text{OH}^- \longrightarrow \text{NaBO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$	$2 \text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^- \longrightarrow 8 \text{OH}^-$
PEMFC	$\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
DMFC	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6 \text{H}^+ + \text{CO}_2 + 6 \text{e}^-$	$\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$
PAFC	$\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$
FAFC	$\text{CO}_2\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

On distingue deux catégories de piles : les piles à hautes températures, fonctionnant à des températures supérieures à 600 °C et celles qui fonctionnent à des températures inférieures à 200 °C.

Les piles fonctionnant à haute température et moyenne température (600 - 1000 °C) comme les SOFC et les MCFC présentent plusieurs avantages : elles suppriment l'utilisation de catalyseurs à base de métaux précieux et très onéreux. Les températures de fonctionnement élevées offrent la possibilité d'utiliser la chaleur produite sous forme de vapeur pour le chauffage urbain, les procédés industriels ou cogénération, c'est-à-dire l'utilisation d'une turbine à vapeur pour produire de l'électricité. Un inconvénient des piles à hautes températures réside dans un temps de démarrage long : la montée en température est assurée par des sources auxiliaires jusqu'à atteindre la température de fonctionnement. Ceci

complique toute utilisation à cycles courts et répétitifs. En plus, les composants de la pile doivent résister à ces températures très élevées, et au milieu corrosif de la pile en fonctionnement. Les matériaux adaptés à ces conditions sont coûteux.

Les piles fonctionnant à basse température, 60 et 200 °C, permettent un démarrage rapide, une grande souplesse de fonctionnement et une bonne gestion thermique. Les faibles températures permettent également un choix plus large des matériaux. La température de fonctionnement étant faible, la présence de catalyseurs est indispensable pour que la vitesse de la réaction soit acceptable. Ces catalyseurs sont à base de métaux précieux (argent, platine, palladium) et induisent un coût élevé. Ils sont en outre très sensibles à la présence de poisons comme l'oxyde de carbone présent en faible quantité dans le combustible, qui bloquent l'activité du catalyseur. Ceci implique une purification poussée du combustible et du comburant pour éliminer le CO. De nombreux acteurs de la filière comme la société canadienne Ballard et le CEA s'accordent à dire que les PEMFC sont promises à un développement dans les années à venir. En effet, c'est la PEMFC qui est pressentie par les grands constructeurs automobiles pour remplacer le moteur thermique des véhicules de transport. D'une part, elle bénéficie de tous les avantages d'une pile fonctionnant à l'hydrogène : l'eau constitue le seul et unique rejet, élimination de quasiment toutes les nuisances sonores, rendement énergétique très élevé et recharge très rapide des réservoirs.

2-4- Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) a été utilisée pour la première fois par les missions spatiales de la NASA dans les années 60. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 80, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes telles que le Nafion[®], utilisé en tant qu'électrolyte. La température de fonctionnement de la PEMFC est de 80 °C ou plus. C'est ce type de pile qui fait actuellement l'objet de la majorité des recherches. Comme son nom l'indique, l'électrolyte de cette pile est un polymère conducteur ionique. Le combustible utilisé est l'hydrogène [29-31]. Son fonctionnement est résumé sur la figure 7.

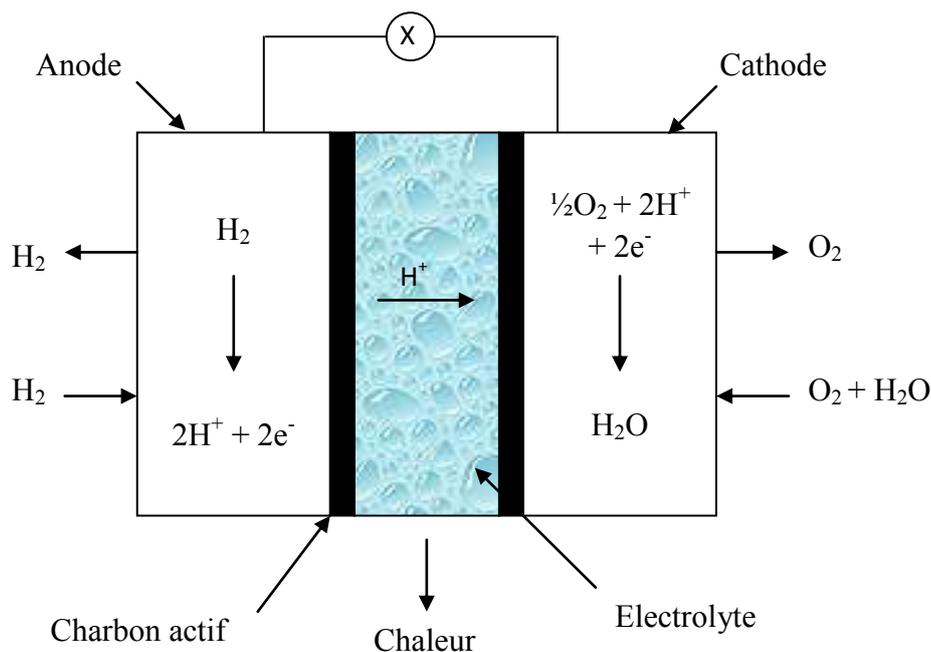
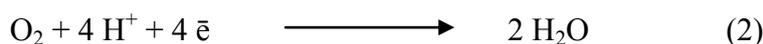


Figure 7 : Principe de fonctionnement de la PEMFC [30].

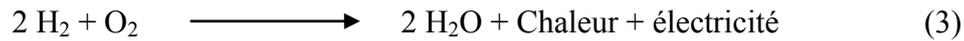
Le cœur de la pile est constitué d'un assemblage d'une membrane conductrice de proton et de deux électrodes volumiques. Deux réactions électrochimiques s'effectuent à la surface des électrodes, plus précisément au niveau du triple contact. L'hydrogène est oxydé de manière catalytique à l'anode pour donner des protons ainsi que des électrons, selon la demi-réaction électrochimique suivante :



Ces protons transportés de l'anode à la cathode par le biais de la membrane, et les électrons acheminés par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur vont contribuer à la réduction de l'oxygène pour donner de l'eau, selon la demi-réaction électrochimique suivante :



Finalement, la réaction globale obtenue par combinaison de ces deux demi équations n'est autre que l'inverse de l'électrolyse de l'eau. Si on ajoute les composantes thermiques et électriques dans ce bilan, elle s'écrit :



La force électromotrice théorique d'une mono cellule utilisant des gaz purs à une pression de 1 atmosphère est de 1,23 V à température ambiante [32].

2-5- Le fonctionnement théorique de la pile

Les performances d'une pile à combustible sont interprétées à partir de la courbe de polarisation qui représente les caractéristiques intensité-potential de la pile [34]. Le profil de cette courbe représentée sur la figure 8 est la conséquence d'un ensemble de phénomènes.

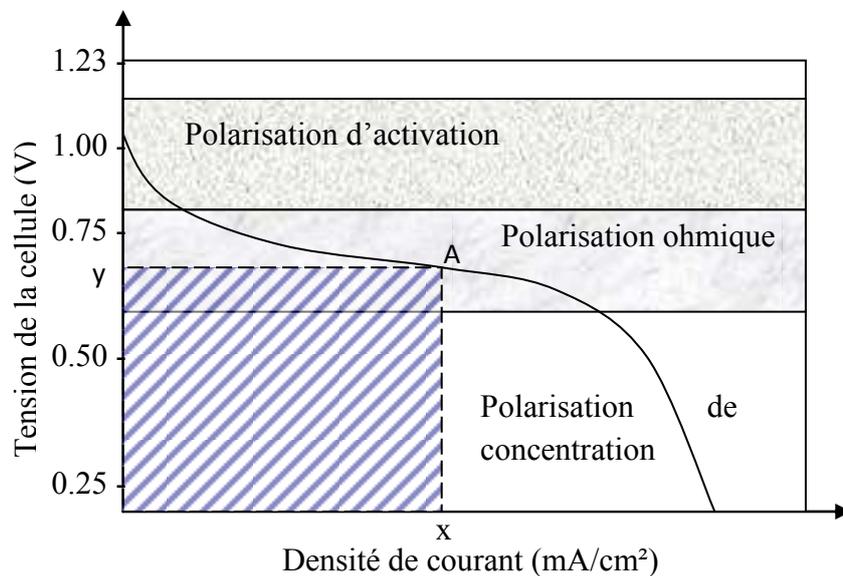


Figure 8 : Représentation schématique de la courbe de polarisation d'une PAC [27].

La réaction globale d'une PEMFC est : $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Chaleur}$. Le potentiel théorique ($E_{\text{théo}}$) dans une pile à combustible obéit à la loi de Nernst. Il est égal à 1,23 V dans le cas où la pression des gaz est unitaire :

$$\pi = \frac{1}{P_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}} \quad (4)$$

$$E_{\text{théo}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right) \quad (5)$$

Avec $E^0 = 1,23\text{V}$

Or le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel à l'équilibre idéal, à cause des pertes appelées « polarisation ou surtension ». Donc la pile à combustible produit un potentiel réel (E) inférieur au potentiel théorique, de telle sorte que :

$$E = E_{\text{théo}} - \text{pertes.} \quad (6)$$

Le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel de Nernst, à cause des pertes de potentiel dues aux phénomènes de polarisation ou surtension qui sont de trois types : la polarisation d'activation, la polarisation ohmique et la polarisation de concentration.

2-5-1- Polarisation d'activation

Pour qu'une réaction électrochimique puisse se produire, les réactifs doivent dépasser une barrière d'activation. La polarisation d'activation correspond aux pertes liées à l'activation catalytique. Elle est fonction de la nature et de la surface du catalyseur. Les surtensions d'activation (η_{act}) sont décrites par l'équation générale suivante, dans laquelle α est le coefficient de transfert électronique, i est le courant traversant la pile et i_0 est le courant d'échange.

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (7)$$

2-5-2- Polarisation ohmique

Les polarisations ohmiques ou chutes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et dans le circuit électrique, c'est-à-dire les résistances ioniques et électroniques (membrane, interface électrode membrane, membrane, etc). Les pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte. Une membrane possédant une très bonne conductivité permet de limiter ces pertes et donc d'obtenir pour cette courbe une pente très faible figure 8. L'électrolyte obéit à la loi d'ohm, on peut exprimer les chutes ohmiques par l'équation suivante, tel que R est la résistance totale de la pile et i est le courant traversant la pile.

$$\eta_{\text{ohm}} = Ri \quad (8)$$

2-5-3- Polarisation de concentration

Lorsqu'il y a perte de potentiel due à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors une formation de gradient de concentrations. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration (η_{conc}) parmi lesquels la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la diffusion des réactifs du site de la réaction vers l'électrolyte, à des densités de courants élevées, l'approvisionnement des sites catalytiques en réactifs n'étant plus suffisant et la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure des polarisations de concentration. On peut retarder l'apparition de cette zone par l'amélioration des couches de diffusion, l'augmentation du débit des gaz, etc. Les surtensions de concentration sont exprimées par la relation suivante :

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (9)$$

Où, i_L est le courant limite de diffusion et i est le courant qui traverse la pile.

La figure 8 représente une caractérisation courant tension d'une PEMFC. Le potentiel évolue en fonction de la densité de courant. D'après cette figure, à faible densité de courant, les polarisations d'activation sont dominantes. A moyenne densité de courant, les polarisations ohmiques deviennent prépondérantes sur une large gamme de densité de courant. Alors qu'à haute densité de courant, les polarisations de concentration dues au transport du gaz deviennent dominantes.

La densité de puissance d'un point A (x, y) de la courbe de polarisation (figure 8) est l'aire du rectangle hachuré.

Au cours du fonctionnement d'une pile à combustible, l'anode est alimentée par un combustible (hydrogène, méthanol, etc) alors que la cathode est alimentée par le comburant (oxygène) [20]. Les électrodes doivent être perméables à ces gaz et possèdent une structure poreuse. L'électrolyte assure le transport des ions intermédiaires de la réaction d'oxydation du combustible et doit aussi posséder une perméabilité aussi faible que possible aux gaz. La conduction électronique quant à elle, est assurée par le circuit extérieur de la pile.

3- Domaines d'applications des piles à combustible

Plus d'un siècle et demi après leur invention, les piles à combustible semblent enfin sur le point de déboucher commercialement grâce aux progrès considérables réalisés dans le domaine des matériaux (membranes, électrodes, AEME, etc), et grâce aux effets conjugués de la régulation de la pollution et de la décentralisation des réseaux électriques. Du fait de la grande flexibilité dans la géométrie et le volume des piles à combustible à membrane échangeuse de protons « PEMFC » les applications sont nombreuses [35]. En effet, on peut couvrir une très large gamme de puissance. La PEMFC offre des perspectives d'utilisations larges au niveau des marchés suivants : stationnaire, portable et transport.

3-1- Les applications transports

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible depuis le début des années 90. Parmi les différentes piles étudiées, à l'heure actuelle, celle à membrane polymère protonique PEMFC est sans doute la mieux adaptée aux applications automobiles et la plus prometteuse grâce à sa faible température de fonctionnement, sa simplicité de fabrication, sa meilleure réactivité, son bon rendement aux puissances inférieures à la puissance maximale [36, 37]. Mais les conditions pour un succès sont sévères. L'intégration d'une pile à combustible ne doit pas induire un surcoût par rapport aux automobiles conventionnelles. La fiabilité devra être la même que le moteur thermique si on ne veut pas risquer un rejet de commercialisation.

La pile à combustible allie les avantages d'une grande propreté, d'un rendement élevé et d'un fonctionnement presque silencieux. Cependant, compte tenu de la contrainte du coût dans ce secteur et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteurs thermiques), mature et performante, il faut distinguer deux sous familles assez différentes dans leurs cahiers de charges, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelques 3000 heures de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises) exige 100 fois plus d'heures de fonctionnement.

Actuellement, cette technologie est bien maîtrisée. De nombreux prototypes ont vu le jour depuis 1993. Malgré l'existence de plusieurs prototypes présentés avec de l'hydrogène stocké à bord (sous forme liquide, gazeuse ou dans un hydrure métallique), le combustible qui sera très probablement utilisé dans une première phase est un combustible hydrogéné

(méthanol, hydrocarbure) alimentant un reformeur embarqué, et ce pour des raisons de sécurité, de réglementation et de logistique de distribution. Au cours de la période 2009-2015, les constructeurs prévoient de vendre à prix bas pour ouvrir le marché et emmagasiner de l'expérience, comme l'a annoncé le directeur de la recherche de Daimler, « le prix d'un tel véhicule sera aux environs de celui d'un diesel hybride ». La commercialisation du bus Mercedes-Benz Citaro par le constructeur Mercedes-Benz propulsée à l'hydrogène est prévue en 2015 (Figure 9) [38, 39].

Mais jusqu'à maintenant, c'est Honda qui a pu mettre en évidence l'utilisation à grande échelle de ce type de véhicule avec sa très innovante Berline FCX Clarity (figure 10), qui n'émet pas de CO₂ en roulant grâce à la pile à combustible (élue voiture verte de l'année 2009 au niveau mondial). Dans les trois ans à venir, Honda compte vendre environ 200 unités de ce modèle, au Japon et aux Etats-Unis [40].

La technologie des PEMFC appliquée pour le transport ne deviendrait financièrement rentable qu'à partir de 2020. A l'horizon de 2035 ce sera le marché mondial qui sera visé, avec une production annuelle supérieure à 50 millions de véhicules, soit 10 % du marché global.



Figure 9 : Bus Citaro (Mercedes-Benz).

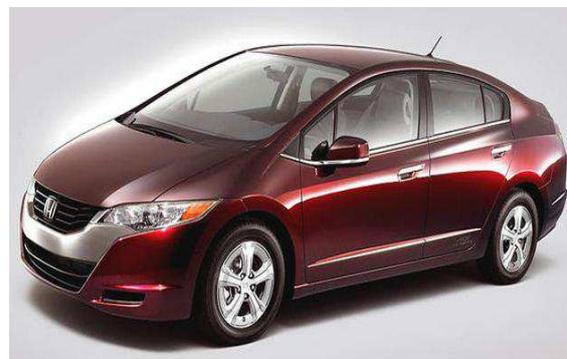


Figure 10 : Honda FCX Clarity.

Plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir 1993. L'allemand Daimler Chrysler a présenté en 1997 un prototype de bus 'Nebus' de Mercedes-Benz. Fin 2003, il a lancé la livraison de 30 pré série Citaro dans 10 villes d'Européennes. En Juillet 2008, Beijing a lancé pour les jeux Olympiques trois autobus à pile à combustible et qui vont rester fonctionnels le long d'une ligne fixe comme démonstration publique des véhicules à énergie verte [41-44].

A côté de ces applications routières, certains constructeurs (les français RVI et Iris-bus en particulier) pensent à un tramway propre, utilisant une pile à combustible.

Il faut enfin noter un intérêt croissant de constructeurs de navires pour la pile MCFC, au niveau du MW ou plus pour une propulsion plus propre, plus efficace et plus discrète, en particulier pour les applications militaires.

3-2- Les applications stationnaires

Le marché mondial potentiel des piles à combustibles, pour la seule application stationnaire est estimé à 45 milliards d'euros à l'horizon de 2030. Quant au coût visé, il se situe autour de 1000 Euro/kW pour le système complet y compris l'installation. Au niveau actuel du développement de cette technologie, divers constructeurs essentiellement américains sont déjà engagés sur ce marché. La pile à combustible commence à intéresser de nombreux industriels de ce secteur, en particulier en France, Japon, Etats-Unis, etc. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (200 kW à quelques MW) et la production domestique ou individuelle (2 à 7 kW).

Plusieurs projets de démonstration existent déjà dans ce domaine. La plus grande centrale électrique de démonstration au niveau mondial a été construite par l'université de Technologie de Chine méridionale qui fonctionne sur le principe des piles à combustible type PEMFC. Au sein de la centrale, le gaz naturel est transformé d'abord en hydrogène, ensuite l'hydrogène entre dans les groupes générateurs des piles à combustible afin de produire le courant électrique et l'eau chaude. Cette centrale de démonstration fonctionne en continu. Le rendement énergétique atteint 90 %.

Fuel Cell Energy DFC[®] 3000 est parmi les grandes centrales des piles à combustible (MCFC), capable de fournir l'énergie électrique 24h/7j avec un rendement énergétique de 47 %. Le système est particulièrement adapté pour des applications dans les hôpitaux, les universités, usines de traitement des eaux usées (Figure 11).

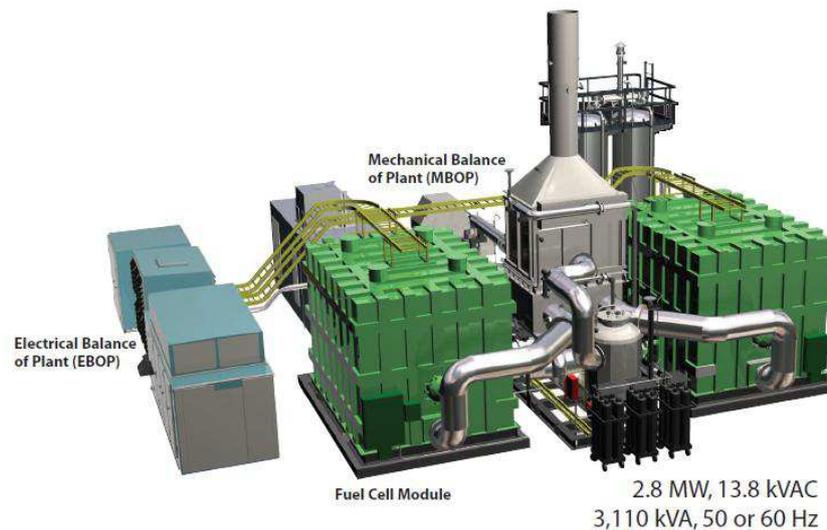


Figure 11 : Photo de la Direct fuel Cell DFC[®] 3000.

Le projet HYPER (Installation Permitting Guidance for Hydrogen and Fuel Cells Stationary Applications) en 2008 a été financé par la CE (European Commission) et 15 partenaires de la communauté Européenne ainsi que la Russie et les Etats-Unis [45]. Ce projet a comme objectif de générer de nouvelles connaissances dans le domaine de la sécurité de l'hydrogène, et l'application des PEMFC dans le stationnaire.

Dans le domaine domestique ou individuel (habitat), plusieurs projets sont en cours de réalisation. Une dizaine de prototypes sont en situation de tests, afin de passer à la commercialisation. La société américaine Plug Power LLC lance un générateur de 7 kW (HomeGen 700). Ces appareils basés sur la technologie de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) fournissent de l'électricité et de la chaleur à 60 °C (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarboné (généralement du gaz naturel) en hydrogène [46].

3-3- Les applications portables

Cette famille inclut essentiellement le téléphone mobile (qui nécessite une puissance de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable (en moyenne 10 W). En effet, ces domaines connaissent une forte croissance. Ce marché bien plus hétérogène est celui des applications portables ou de niche. Comme dans les applications spatiales ; ce n'est pas le coût qui est déterminant ici, mais la commodité d'usage [47, 48].

Panasonic vient de présenter deux modèles de DMFC, pour remplacer la batterie d'un portable par un réservoir de méthanol en plastique comme on remplacerait la cartouche d'un stylo à plume. L'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou

de méthanol (l'utilisateur rechargera son portable comme il recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes). Chaque recharge donnera 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'un accumulateur actuel pour le même encombrement. Cette technologie pourrait se généraliser dans les années à venir. Motorola étudie avec un laboratoire américain une pile à combustible pour téléphone portable alimenté pour une semaine par une cartouche de méthanol de la taille d'une cartouche d'encre d'un stylo [49].

Les piles à combustible EFOY de Smart Fuel Cell (SFC) ont été développées spécifiquement pour la mise à disposition fiable de courant destiné aux applications mobiles et portables dans la plage de puissance allant jusqu'à 250 W. La gamme s'est établie avec succès dans le monde entier, sur de nombreux marchés des domaines des loisirs, des applications industrielles sophistiquées hors réseau ainsi que des applications de défense, etc [50]. Les piles à combustible de la série EFOY Pro sont vendues à des utilisateurs pour servir à des applications mobiles et stationnaires hors réseau. Dans ces domaines, elles livrent de l'énergie à 100 % fiable, toujours disponible, pour de nombreuses installations de l'ingénierie de circulation, de la technique de sécurité et de surveillance, pour des capteurs, des systèmes de mesure et radio hors réseau et pour des véhicules électriques [51] (figures 12 et 13).



Figure 12 : SFC EFOY 2200 Fuel cell family.



Figure 13 : SFC EFOY Pro Series.

Si les piles à combustibles ne sont pas encore compétitives sur le plan économique, elles ont l'avantage sur les autres technologies d'avoir un meilleur rendement énergétique, de causer moins de pollution et de limiter considérablement les nuisances sonores.

Toutefois, les prix baisseront naturellement avec l'augmentation du volume du marché lié au besoin progressif du grand public et l'avenir pourrait s'annoncer florissant avec cette technologie [52].

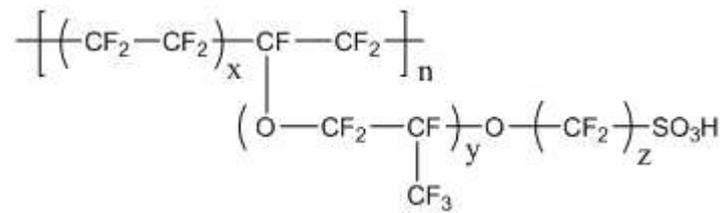
4- Membrane polymère pour utilisation en pile à combustible

L'étude présentée ici s'organise en deux parties. Nous allons tout d'abord présenter les membranes électrolytes commerciales pour l'utilisation en PEMFC. La recherche bibliographique est ensuite étendue à la description des polymères aromatiques acides utilisés dans les recherches et développements de nouvelles membranes. Les membranes décrites dans la littérature sont à base de polyéthersulfone sulfoné (S-PES) [53-55], polyétheréthercétone sulfoné (S-PEEK) [56, 57], polybenzimidazole sulfoné (S-PBI) [58-60], polyphénylénioxyde sulfoné (S-PPO), polyimide sulfoné (S-PI), etc [61, 62].

Le travail réalisé au cours de cette thèse concerne en grande partie la synthèse de nouvelles membranes échangeuses de protons à base de polyéthersulfone (PES). Le S-PES a été largement étudié au cours de la dernière décennie pour des applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Plusieurs travaux ont été réalisés au niveau de la sulfonation [63-71] et la fabrication des membranes mixtes [72-77]. Des travaux ont été réalisés au niveau de la réticulation des membranes à base de PES afin de diminuer leurs taux de gonflement et d'assurer leur stabilité dimensionnelle [78-88]. Nous avons pu mettre au point une nouvelle méthode de réticulation simple et moins coûteuse à partir du polyéthersulfone sulfochloré, le polyéthersulfone aminé et l'hexaméthylène diamine. Nous allons tout d'abord décrire les caractéristiques de la membrane Nafion commerciale, qui est jusqu'à maintenant considérée comme une référence dans le domaine des piles à combustibles. Nous nous intéresserons ensuite aux autres membranes qui apparaissent comme de bonnes alternatives au Nafion[®].

4-1- Le Nafion[®]

Le Nafion[®] commercialisé par DuPontTM est un ionomère perfluorosulfoné (PFSI). C'est un polymère possédant un squelette de type polytétrafluoroéthylène (PTFE) hydrophobe et des chaînes pendantes constituées de monomères perfluorovinyl éther qui se terminent par un groupement sulfonate (hydrophile). Sa structure chimique est donnée dans la figure 14.

Figure 14 : Structure chimique du Nafion[®].

Les polymères perfluorés présentent des stabilités chimique et thermique remarquables. Le Nafion[®], développé par DuPont[™], en est un exemple. Le Nafion[®] était destiné à faire des membranes permselectives pour des applications en électrolyse chlore-soude. Son utilisation comme membrane pour pile à combustible a très rapidement été adoptée, à tel point qu'à ce jour quasiment tous les prototypes de PEMFC fonctionnent avec des membranes Nafion[®].

Plusieurs membranes présentant la même chimie que le Nafion[®] ont été développées. La membrane XUS 13204.10 développée par Dow Chemical diffère par une masse molaire plus faible et une distance entre groupements ioniques plus petite [89, 90]. Grâce à ces caractéristiques, cette membrane possède une conductivité ionique et une capacité de rétention d'eau légèrement supérieure à celle du Nafion[®]. La membrane Aciplex[®] [91-93] a été développée par Asahi Kasei et Flemion[®] [94] par Asahi Glass au Japon. Ces deux membranes ont été à l'origine utilisées dans le procédé chlore-soude [95-98]. Elles ont été adaptées à l'application en pile à combustible. Leurs caractéristiques diffèrent de celles du Nafion[®] par les valeurs de x, y et z (Figure 14). Ces variations de composition vont sensiblement modifier les propriétés mécaniques de la membrane. Cependant le prix reste comparable à celui de Nafion[®]. Ballard Advanced Material Corporation a développé une membrane à partir de monomères fluorés [99, 100]. Cette membrane est appelée BAM3G et fait partie de la seconde catégorie de membranes précédemment citées (Tableau 4).

On trouve aussi dans la littérature, les membranes ionomères perfluorées développées par Solvay Solexis Aquivion[™] et 3M [101-105]. La présence de courtes chaînes dans ces types de membranes permet d'améliorer les propriétés mécaniques (la température de transition vitreuse (T_g), la résistance à la traction et le degré de cristallinité) et d'augmenter la conductivité protonique. Ces membranes peuvent être utilisées pour les applications en PEMFC, électrodialyse, etc.

On peut utiliser deux grandeurs pour quantifier la concentration en groupement ionique dans le polymère : la masse équivalente, c'est-à-dire la masse de polymère qui contient une mole de groupement ionique et la capacité d'échange ionique (CEI) qui

correspond à la quantité de groupements ioniques contenue dans un gramme de polymère. Les propriétés de conduction ionique et de gonflement dans l'eau de ces membranes dépendent en grande partie de ce paramètre. A CEI trop faible, le transport protonique de la membrane est insuffisant, et à CEI trop élevée, le polymère devient hydrosoluble et perd ses propriétés mécaniques.

Les membranes Nafion[®] sont désignées par un numéro permettant d'indiquer les caractéristiques techniques par exemple : Nafion[®] 112, Nafion[®] 117. Les deux premiers chiffres indiquent le poids équivalent de la membrane (ou EW pour Equivalent Weight). Cette grandeur est définie comme le poids de membrane contenant une mole de groupements échangeurs d'ions, elle correspond donc à l'inverse de la capacité d'échange d'ionique (CEI) du produit membranaire. Dans le cas des membranes Nafion[®] 112 ou 117, le poids équivalent vaut 1,1 g/mol. Le dernier chiffre (2 ou 7) indique l'épaisseur de la membrane en millipouces (soit 50 et 180 μm respectivement pour 2 et 7 millipouces). La masse molaire du Nafion[®] est fonction des valeurs de x, y et z a été estimée entre 10^5 et 10^6 g/mol.

Tableau 4 : Caractéristiques des membranes commerciales pour PEMFC [100].

<i>Nom commercial</i>	<i>Fabricant</i>	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>CEI (méq/g)</i>	<i>Epaisseur (μm)</i>
<i>Nafion</i>	DuPont	6-10	1	2	1	50 à 250
<i>Flemion</i>	Asahi Glass	3-10	0,1	1-5	1	50 à 120
<i>Aciplex S</i>	Asahi Chemicals	1,5-14	0,3	2-5	1	25 à 100
<i>Dow</i>	Dow Chemical	3-10	0	2	1,25	125
<i>Hyflon Ion</i>	Solvay	-	-	-	1.11	-

Le Nafion[®] possède donc une structure chimique complexe, constituée d'un squelette hydrophobe et de groupements ioniques hydrophiles. Cette structure chimique va donner lieu à une séparation de phase entre des domaines hydrophobes et hydrophiles du polymère. De nombreuses études ont été menées pour tenter d'explicitier l'organisation qui en résulte.

Dans un premier temps, cette séparation de phase a été étudiée par Eisenberg [106, 107] sur des ionomères à l'état sec. Selon ses observations expérimentales et ses modèles théoriques, il postule que deux types d'agrégations d'ions peuvent être observés suivant la

densité des charges ioniques : à faible teneur ionique, les paires d'ions (poly ions et contre ions) non dissociées se rassemblent pour former des multiplets de 6 à 8 paires d'ions. Ces multiplets ont un diamètre moyen de l'ordre de 6 \AA et sont dispersés dans la matrice polymère sans engendrer de séparation de phase. Et à teneur ionique plus élevée, les multiplets se rassemblent pour former des agrégats plus gros appelés clusters, d'un diamètre de quelques 20 \AA [100]. Du fait de la présence de ces groupes ioniques, ces ionomères ont la capacité d'absorber l'eau. Les molécules d'eau pénètrent dans la structure pour solvater les sites ioniques de la chaîne polymère et dissocier les paires d'ions. Ceci entraîne une répulsion des charges fixées sur la chaîne, qui peut même induire un changement de la morphologie du matériau. On peut ainsi obtenir deux domaines interpénétrés : l'hydrophile conducteur protonique et l'hydrophobe, composé essentiellement des chaînes macromoléculaires, qui assure la tenue mécanique des chaînes macromoléculaires.

Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure hydratée du Nafion. Le premier d'entre eux a été développé par Hsu et Gierke [108] qui est classiquement retenu. Ce modèle propose une organisation du système en un réseau de clusters interconnectés par des nano canaux (Figure 15). Le matériau est divisé en une région contenant le squelette fluoré hydrophobe de la chaîne. Une deuxième région est constituée des clusters ioniques où la majorité des sites échangeurs d'ions est confinée. Des nano canaux permettent une interconnexion de ces clusters et définissent les propriétés de transport de la membrane. L'interconnexion de ces domaines se fait lorsque la taille des clusters ioniques gonflés par l'eau atteint environ 40 \AA . Cette deuxième étape coïncide également avec une diminution du nombre de clusters. La membrane est alors décrite comme un réseau connecté d'agrégats polymériques allongés baignant dans une matrice aqueuse. La description faite pour les faibles taux d'hydratation ($< 30 \%$) a été remaniée [109-111].

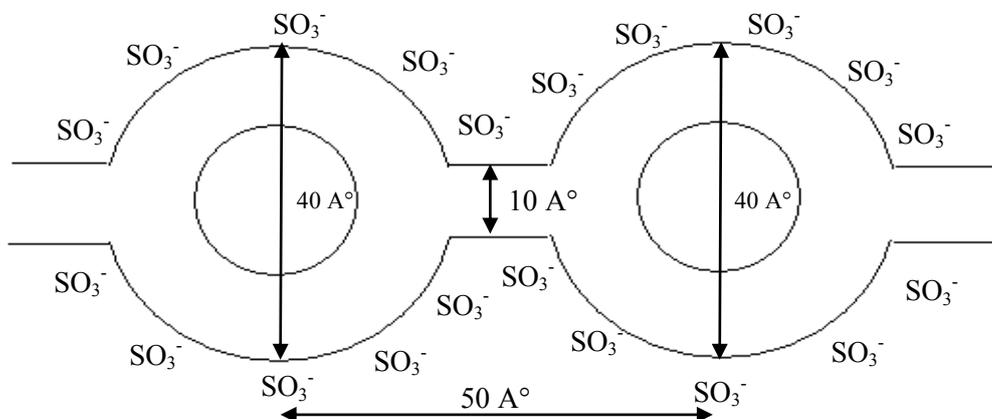


Figure 15 : modèle de Hsu et Gierke d'un réseau interconnecté de clusters [108].

La présence d'agrégats ioniques a pu être mise en évidence par des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles [112]. Elle a ensuite été confirmée par diverses techniques telles que les analyses mécaniques, la microscopie électronique, la RMN ainsi que des études de phénomènes de transport. Cependant la forme de ces agrégats ioniques et leur arrangement au sein de la membrane ont fait l'objet de controverses et différents modèles ont été proposés. L'objectif commun à tous ces modèles réside dans la prédiction des propriétés exceptionnelles de sélectivité ionique et de transport ionique du Nafion®.

Bien que très cité dans la littérature, ce modèle se révèle être très incomplet. Des études récentes de Gebel et Diat [113, 114], basées sur le caractère anisotrope du Nafion®, ont montré que la structure devait plus probablement ressembler à des agrégats fibrillaires arrangés parallèlement entre eux (Figure 16). A faible taux de gonflement, ces fibrilles sont partiellement ou totalement collées, et elles se dissocient à plus forte hydratation en gardant leur ordre d'orientation [115, 116]. Des mesures de diffraction des rayons X et de neutrons aux petits angles ont permis de suivre l'évolution de la morphologie de la membrane. Cette étude permet de prendre en compte l'état d'hydratation de la membrane qui s'avère être un paramètre important pour les propriétés de transport.

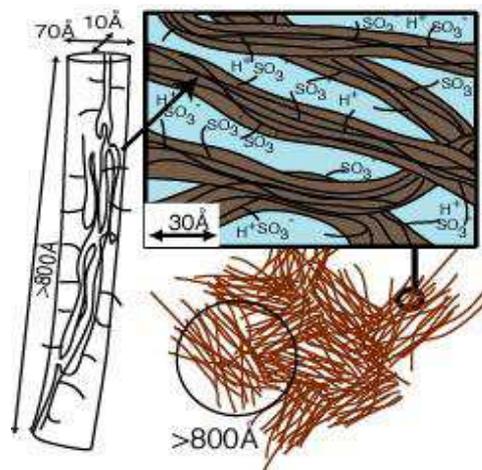


Figure 16 : Image de la structure de Nafion® selon le modèle de Gebel [113].

D'un point de vue morphologique, les études présentées ici montrent bien que la compréhension de la structure du Nafion® est encore en cours d'évolution. Cependant, ces études sont importantes dans le cadre du développement de nouvelles membranes car elles posent les bases de la compréhension des relations structure propriétés, en particulier la conductivité ionique. Cette dernière propriété est en partie attribuée à la forte acidité du groupement sulfonate (due à la présence du groupement latéral perfluoroéther fortement

électroattracteur), à la présence des chaînes pendantes relativement flexibles et à la structure du matériau [117]. La membrane Nafion[®] est utilisée dans plusieurs applications : procédé chlore-soude, pile à combustible, électrodialyse, etc. D'autres membranes perfluorées ont été développées. Il y a quelques années, le service de documentation de Dupont recensait déjà plus de 33000 publications sur le Nafion[®]. Comme tous ces polymères sont produits industriellement, il n'est pas surprenant de ne pas trouver dans la littérature des publications évoquant la modification chimique de ces polymères en vue d'améliorer leurs performances. En revanche, on retrouve des travaux traitant du renforcement mécanique du Nafion[®] pour préparer des membranes plus fines et donc avec des conductances meilleures [118], ou encore de l'incorporation de charges inorganiques à la phase polymère [119, 120].

Malgré ces propriétés remarquables, les membranes perfluorées présentent d'indéniables inconvénients qui contribuent à freiner le développement de la PEMFC : le coût très élevé, le recyclage très difficile des polymères fluorés, les mauvaises performances aux températures supérieures à 100 °C et à faible humidité relative, qui sont des conditions souhaitées par les constructeurs automobiles, etc. Pour toutes ces raisons, des efforts de recherche très importants sont menés depuis une dizaine d'années pour trouver des membranes alternatives au Nafion[®].

4-2- Membranes aromatiques sulfonées

Pour l'application en pile à combustible, une grande variété de membranes a été développée. Les chercheurs ont diversifié leurs efforts pour créer de nouveaux types de membranes en faisant varier la chimie des polymères mis en jeu, les méthodes de mise en forme ou de fonctionnalisation de ces polymères. De plus, de nouvelles stratégies sont explorées : la membrane peut être constituée de copolymères, d'un mélange de polymères ou encore de matériaux hybrides. Ainsi, la diversité des systèmes testés pour l'utilisation en pile à combustible est très grande. Ces systèmes très divers peuvent cependant être classés en grandes familles de membranes dont nous donnons ici celles qui sont plus souvent rencontrées dans la littérature. Il s'agit de familles de polymères aromatiques ou hétérocycliques thermostables, que les chercheurs ont fonctionnalisés pour leur ajouter des propriétés de conduction protonique. Dans la grande majorité des cas, cette conductivité est obtenue en introduisant des fonctions acides sulfoniques -SO₃H dans la structure du polymère, soit par polymérisation de monomères contenant cette fonction dans sa structure, soit par sulfonation. La réaction de sulfonation met en œuvre directement un polymère contenant une chaîne

favorable à une réaction de type électrophile. Cette réaction de modification de la chaîne macromoléculaire permet l'obtention rapide d'un polymère sulfoné. Il existe plusieurs façons de procéder :

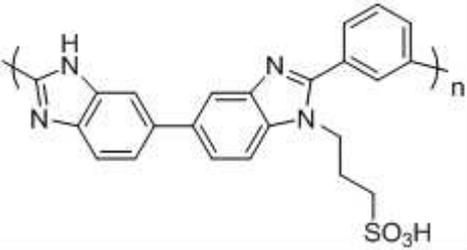
- Le polymère est dissous dans l'acide sulfurique concentré ou fumant. Selon le type de polymère, la concentration d'acide, la température et le temps de la réaction, on peut atteindre différents taux de sulfonation. Cette réaction de substitution électrophile aromatique est extrêmement dépendante de la nature du substituant du cycle benzénique. Un des inconvénients de cette méthode est le fait d'utiliser le solvant lui-même comme agent de sulfonation, ce qui entraîne une sulfonation hétérogène pour les polymères partiellement solubles [121, 122].
- Le polymère est tout d'abord dissout dans un solvant inerte généralement chloré, puis mis en présence d'un agent de sulfonation puissant tel que l'acide chlorosulfonique [62, 65, 66] ou le trioxyde de soufre (SO_3) [123]. Avec cette méthode, on peut atteindre des taux de sulfonation élevés, mais parfois aussi provoquer des coupures de chaîne. Avec des agents plus doux tels que l'acide triméthylsilylchlorosulfonique [124], la sulfonation s'opère dans des conditions plus douces mais elle nécessite d'avoir des noyaux aromatiques activés.
- Le polymère est dissous dans un solvant, un proton aromatique est arraché par une base forte de type butyle lithium pour conduire à un organolithien, très réactif vis-à-vis du chlorure de sulfuryle (SO_2Cl_2) [125]. Cette voie permet l'introduction de la fonction $-\text{SO}_3\text{H}$ sur un carbone aromatique qui ne peut pas être modifié selon les autres méthodes.

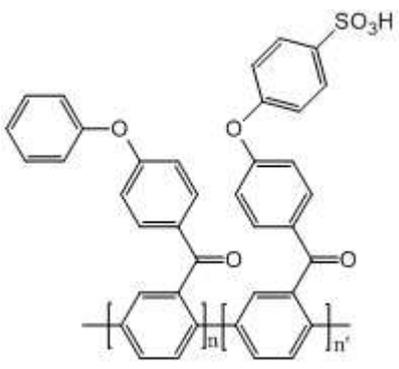
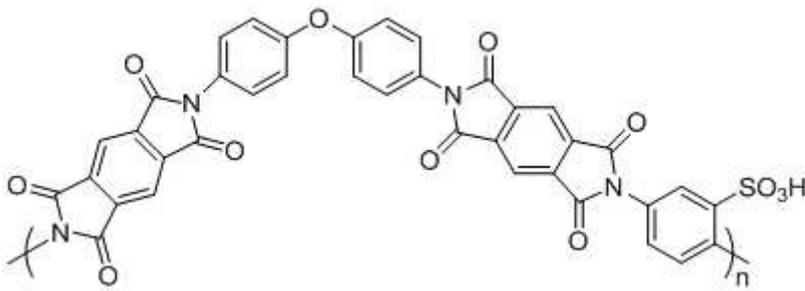
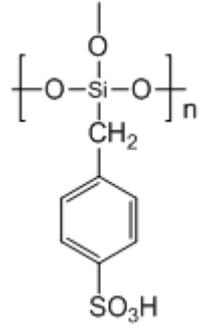
Les membranes aromatiques sont largement étudiées dans la littérature. Dans cette catégorie, plusieurs squelettes de polymères ont été utilisés (Tableau 5) [126-130]. Les polybenzimidazoles sulfonés (S-PBI), les polyéthersulfones sulfonés (S-PES), les polyétheréthercétone sulfonés (S-PEEK) [131, 132], les polyphénylénoxydes sulfonés (S-PPO) et les polyimides sulfonés (S-PI) sont fonctionnalisés (sulfonés) pour l'utilisation en pile à combustible. Pour ces systèmes, les auteurs font varier la composition des polymères ainsi que leur taux de sulfonation [133-136]. Les membranes peuvent être réticulées [78-80] afin de limiter leur gonflement en eau et d'assurer leur stabilité dimensionnelle. Les groupements ioniques peuvent également être localisés au bout de chaînes alkyles afin de faciliter une nano organisation des phases hydrophiles dans la matrice, pour assurer de la même façon un gonflement limité [137, 138].

Ces polymères semblent être des alternatives aux monomères perfluorés tels que le Nafion[®]. Ceci est dû principalement à leur coût de fabrication réduit et à leur bonne stabilité

chimique à haute température. Cependant leurs propriétés de conduction ionique et la fragilité mécanique restent globalement moins bonnes que celles des polymères perfluorosulfonés.

Tableau 5 : Différents polymères acides proposés dans la littérature [139-141].

Poly styrène sulfoné (S-PS)
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}}{\text{CH}} \right]_n$
Polyphénylénoxyde sulfoné (S-PPO)
$\left[\left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) - \text{O} \right)_a \left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right)_b \right]_n$
Polybenzimidazole sulfoné (S-PBI)

Polyéthersulfone sulfoné (S-PES)
$\left[\left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) - \text{O} \right)_a \left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right)_b \right]_n$
Polyétheréthercétone sulfoné (S-PEEK)
$\left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right)_n$

Poly(p-phénoxybenzoyl-1,4-phénylène) sulfoné (S-PPBP)

Polyimide sulfoné (S-PI)

Silicate sulfoné (S-Si)


On trouve aussi dans la littérature, la synthèse des membranes conductrices protoniques synthétisées par polymérisation de monomères sulfonés. Il s'agit de réaliser directement la synthèse du polymère conducteur ionique à partir de monomères porteurs de la fonction sulfonée. Bien qu'elle puisse s'avérer, dans certains cas, fastidieuse ou délicate à conduire par le fait qu'il faille synthétiser les monomères sulfonés et que ceux-ci peuvent être plus difficiles à polymériser, cette méthode possède des avantages indéniables par rapport à la post sulfonation décrite dans le paragraphe précédent. Le contrôle du taux de sulfonation est plus facile puisque directement dépendant des proportions de monomère sulfoné choisis pour

la polymérisation. La position des fonctions sulfoniques sur la chaîne est clairement identifiée, et ce dès la préparation des monomères sulfonés. Cette réaction de polymérisation ou polymérisation réticulation permet de contrôler la répartition des zones ioniques dans le polymère en autorisant par exemple une alternance de segments ioniques de longueur connue et de segments hydrophobes. Une fois la polymérisation et la réticulation réalisées, le polymère ne subit aucun post traitement qui pourrait occasionner des ruptures de chaîne.

Cette méthodologie permet l'élaboration d'une grande variété de structures de polymères. On peut ainsi obtenir un meilleur ajustement des propriétés de membranes [142-146]. On doit cette méthode principalement aux travaux de Genies et al. [147] sur les polyimides naphthaléniques sulfonés [148-150] préparés à partir d'une diamine sulfonée commerciale et aux travaux de Qiao et al. [151-154] sur les poly (acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique) acide [155]. Les performances prometteuses de ces membranes (performances en pile proches du Nafion, conductivité jusqu'à 0,2 S/cm) ont conduit d'autres équipes de recherche à s'intéresser à la préparation de nouvelles diamines sulfonées, des mono acrylates et di acrylates. Les performances obtenues avec ces membranes sont intéressantes, mais ces membranes restent toutefois assez fragiles mécaniquement.

Les polybenzimidazoles (PBI) décrits précédemment sont également utilisés dans des composites. Les membranes sont alors imprégnées d'un acide inorganique qui va permettre d'assurer la conductivité ionique [156, 157]. Ces membranes ont des propriétés de conduction indépendantes du taux d'hydratation, ce qui est un avantage considérable. Elles sont donc testées comme matériau potentiel pour des applications en pile à combustible.

Finalement de nombreuses études mettant en jeu des copolymères à blocs ou des mélanges de polymères sont décrites dans la littérature. Les copolymères à blocs ont l'avantage de pouvoir s'organiser selon leur affinité [158]. Si la morphologie du copolymère est adaptée, on peut alors espérer par exemple pouvoir combiner les propriétés de résistance mécanique d'un matériau avec celles de conductivité ionique d'un autre polymère. Ainsi, des exemples de copolymère tri blocs ont été développés. Citons le cas du polymère à partir du styrène / éthylène butadiène / styrène sulfoné. Sa structure a été étudiée en fonction du taux de sulfonation [159, 160] et la conductivité ionique [161]. Les propriétés de conduction ionique du copolymère sont comparables à celle du Nafion[®]. Dans la même optique d'autres copolymères sont développés [162, 163]. Plusieurs membranes ont été réalisées à base de mélanges de polymères aromatiques sulfonés [72-77].

5- Conclusion

Les membranes à base de polyéthersulfones sulfonés (S-PES) (1 H⁺ par motif de monomère) sont des polymères aromatiques présentant une stabilité thermique et chimique remarquable et une conductivité ionique similaire à celle de la membrane Nafion[®]. Par contre, ces membranes présentent un caractère cassant à l'état sec, un taux de gonflement élevé et des performances en pile à combustible inférieures à celles des assemblages contenant la membrane Nafion commerciale. L'objectif de ce travail est de synthétiser une nouvelle membrane échangeuse de protons peu coûteuse, possédant toutes les caractéristiques électrochimiques et mécaniques capables de se positionner comme candidat pour substituer le Nafion[®] en tant que membrane pour pile à combustible [164-174].

Les premières synthèses de (S-PES) ont été réalisées avec un taux de sulfonation inférieur à 1 H⁺ par unité monomère. La sulfonation a été réalisée par addition du chlorosulfonate de triméthylsilane (TMSCIS) dans du dichloroéthane. C'est encore ce procédé qui est utilisé dans plusieurs laboratoires. La sulfonation du polyéthersulfone commercial a donné lieu à de nombreuses études, et de très bons résultats ont été obtenus. Lorsque le PES est trop sulfoné, il pose de nombreux problèmes au niveau de la dissolution dans l'eau à 80 °C et les rendements en pile à combustible sont faibles [65-67].

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de la post sulfonation des PES. Il apparaît que le taux de sulfonation obtenu par cette méthode dépend de la température, du temps et du pourcentage de réactif mis en jeu. La préparation de S-PES est réalisée par addition du chlorosulfonate de triméthylsilane (TMSCIS) dans du dichloroéthane. L'approche la plus originale de ce travail a été la préparation de nouvelles membranes sulfonées avec des taux de sulfonations proche de 1 H⁺ par motif monomère qui présentent de bonnes performances en pile à combustible.

Ces nouvelles membranes possèdent une structure aromatique telle que les groupements -SO₃H formés sont portés sur un noyau aromatique et non sur une chaîne alkyle, nous avons eu accès à une gamme très large de taux de sulfonation de nos S-PES, allant de 0 à 1,3 -SO₃H, soit une capacité d'échange atteignant 2,38 méq/g.

Ainsi nous avons pu synthétiser cinq nouvelles membranes. Il s'agit de deux types de membranes non réticulées et trois types de membranes réticulées. Les membranes non réticulées sont respectivement, la membrane polyéthersulfone octylsulfonamide sulfonée (S-PESOS) et la membrane mixte à base de polyéthersulfone octylsulfonamide sulfoné et de polyéthersulfone sulfoné (S-PESOS / S-PES). Les membranes S-PESOS sont des membranes

acides contenant des chaînes pendantes d'octylamine. Et les membranes mélange sont des mélanges mixtes à base de S-PESOS et S-PES. Les membranes réticulées sont respectivement, la membrane polyéthersulfone sulfonamide sulfonée (CINH₂), la membrane polyéthersulfone octyldisulfonamide sulfonée (UDNHO) et la membrane polyéthersulfone hexaméthylènedisulfonamide sulfonée (HEXCI). Ces membranes ont été réticulées par une méthode originale à basse température par le polyéthersulfone aminé et le 1,6-hexaméthylène diamine.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

1- Matériel et méthodes

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes utilisées au cours des travaux de thèse. Il est structuré de deux parties. La première présente les méthodes utilisées pour la caractérisation des polymères. La seconde présente les méthodes de caractérisation électrochimiques et thermomécaniques des différentes membranes préparées.

1-1- Caractérisation structurale des polymères

Les polymères synthétisés ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire de proton et de carbone (RMN ^1H , ^{13}C) et par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR). Ils ont également été analysés par thermogravimétrie (ATG) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

1-1-1- Résonance Magnétique Nucléaire

Le spectromètre utilisé pour l'analyse RMN est un Bruker AC200. La fréquence d'analyse est 200 MHz pour les protons et 50 MHz pour les carbones. Tous les échantillons ont été analysés à 21 °C avec une concentration inférieure à 40 mg/mL, ce qui offre une bonne résolution des spectres RMN. Le solvant RMN utilisé est le diméthylsulfoxyde DMSO- d_6 (calibré : $\delta = 2,49$ ppm pour les protons et $\delta = 39,5$ ppm pour les carbones). La référence interne est le tétraméthysilane (TMS).

1-1-2- Spectromètre Infra rouge à transformée de Fourier

Les analyses FT-IR ont été effectuées avec un Perkin Elmer Spectrum 100 Series. La résolution du spectroscope FT-IR est $0,5\text{ cm}^{-1}$, les bornes des bandes d'adsorption ont été fixées par défaut entre 450 et 4000 cm^{-1} et le nombre de balayage est égal à 2. Les produits polymères à 1 % en masse ont été broyés à l'état solide en présence de bromure de potassium KBr anhydre. Les échantillons de polymères ont été analysés sous forme de films très fins.

1-1-3- Calorimétrie à balayage Différentiel

La calorimétrie à balayage différentiel (Differential Scanning Calorimetry) noté DSC s'utilise pour l'étude de la structure et le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à

un cycle thermique. Elle permet de connaître les températures de transition vitreuse, cristallisation et fusion, la chaleur spécifique et le taux de cristallinité des polymères.

La figure 1 présente un schéma simplifié du dispositif expérimental. Il s'agit d'un four dans lequel on installe deux capsules : une contient l'échantillon à étudier et la deuxième, vide, sert de référence. Les capsules sont soumises à un programme contrôlé de température en fonction du temps. Un thermocouple situé en dessous de chaque capsule est relié à un ordinateur. Le système mesure la différence ΔT entre la température de l'échantillon T_E et celle de la référence T_R et les convertit en flux de chaleur.

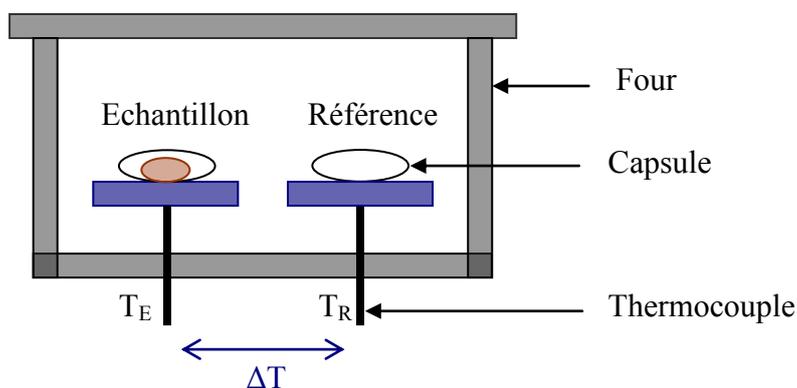


Figure 1 : Schéma représentatif du dispositif expérimental (DSC).

Les propriétés thermiques des échantillons de polymère ont été mesurées avec un appareil de TA Instruments. Généralement, un échantillon de masse 3 mg a été placé dans une capsule fermée et son thermogramme a été enregistré avec une vitesse de balayage de 5 °C/min sous un débit d'Argon de 40 mL/min de 20 °C à 250 °C. Le principe consiste en l'analyse du comportement de transition thermique des polymères. La température de transition vitreuse (T_g) a été déterminée lors du deuxième tracé.

1-1-4- Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique notée ATG (Thermogravimetric analysis TGA) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique.

L'analyse thermogravimétrie des échantillons de polymères synthétisés a été réalisée avec un instrument Perkin Elmer TGA 6. Les échantillons de masse 10 mg ont été séchés sous vide à 90 °C pendant 6 heures pour éliminer les solvants résiduels. Les courbes ATG ont été

enregistrées de 30 °C jusqu'à 400 °C, avec une vitesse de balayage de 7 °C/min sous un débit d'argon de 40 mL/min.

1-2- Caractérisation des membranes

La fabrication de toutes les membranes a été réalisée par la méthode dite coulée-évaporation. Six grammes de polymère sont dissous dans 120 mL de diméthylacétamide (DMA). La solution est placée sur une plaque de téflon[®] (35 x 20 cm²). Le séchage est réalisé dans une étuve à différentes températures : à 40 °C pendant 6 heures, 70 °C pendant 6 heures et enfin 100 °C pendant 12 heures. On obtient une membrane de format A4, transparente d'épaisseur moyenne 120 µm. Après refroidissement, la membrane est décollée du téflon par l'addition d'eau distillée. Elle est ensuite placée dans une solution d'acide sulfurique (1 M, 2 L) pendant 12 heures, afin de réaliser l'hydrolyse des groupements sulfochlorés en sulfonates (cas des membranes réticulées et membranes S-PESOS). Après lavage à l'eau distillée jusqu'au pH neutre, la membrane est conservée dans un sachet plastique à fermeture Zip.

Les membranes ainsi préparées ont été caractérisées par mesures des taux de gonflement en eau (η), conductivité ionique (ζ), capacité d'échange ionique (CEI), analyse thermomécanique et dynamique (DMTA) et nombre de transport par la méthode de Hittorf.

1-2-1- Taux de gonflement en eau

Avant la mesure du taux de gonflement en eau, les membranes ont été séchées sous vide à 100 °C jusqu'à poids constant. La prise en eau pour les membranes a été obtenue par immersion dans l'eau distillée à température ambiante pendant 48 heures. L'eau superficielle a été enlevée par un tissu avant la pesée. La quantité d'eau d'absorption est obtenue par la formule suivante :

$$\text{Taux de gonflement} = \frac{(m_{hyd} - m_{sec})}{m_{sec}} \cdot 100 \quad (10)$$

Où, m_{hyd} et m_{sec} sont respectivement les masses hydratée et sèche d'échantillon de membrane de surface 3 x 3 cm².

1-2-2- Conductivité par LC-meter HM 8018

La conductivité ionique des membranes synthétisées a été mesurée par une méthode conductimétrique à courant alternatif. Cette méthode permet de mesurer de façon précise la conductivité ionique des membranes équilibrées dans une solution aqueuse. Cette méthode requiert l'utilisation d'une pince conductimétrique reliée à un résistimètre LC-meter HM 8018 qui impose une tension alternative de fréquence 160 Hz entre les deux électrodes de la pince. La pince de conductimètre est munie de deux électrodes en platine platiné distante de façon à avoir une petite quantité de H_2SO_4 de part et d'autre de la membrane comme le montre la figure 2.

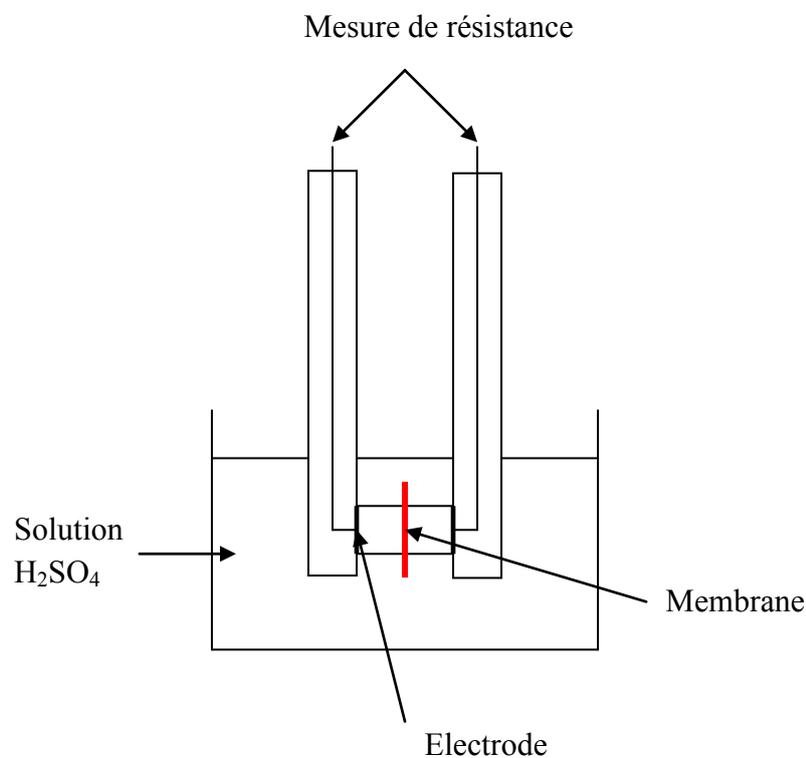


Figure 2 : Schéma de la pince conductimétrique.

La conductivité ionique a été déterminée par deux mesures successives de la différence de résistance entre les deux électrodes du LC-meter HM 8018. La première sans membrane et la seconde avec la membrane. La mesure a été réalisée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) (1M, 400 mL). Sans membrane, la résistance mesurée entre les deux électrodes est celle de la solution H_2SO_4 . Avec membrane, la résistance mesurée est celle de la solution (H_2SO_4) et de la membrane. La résistance de la membrane a été déterminée à partir de la différence de ces deux mesures.

La conductivité ionique ζ ($S \cdot cm^{-1}$) de la membrane a été déterminée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{l}{R_{membrane} \cdot S} \quad (11)$$

l est l'épaisseur de la membrane (cm), S est la surface active exposée à la membrane ($0,785 \text{ cm}^2$) et $R_{membrane}$ est la résistance de la membrane (Ω). Les mesures de la conductivité ionique de la membrane ont été réalisées après séjour des membranes dans une solution H_2SO_4 (1M, 200 mL) pendant 24 heures.

1-2-3- Nombre de transport par la cellule de Hittorf

Une cellule de Hittorf a été utilisée pour mesurer le nombre de transport du proton. C'est une cellule en verre (Figure 3) composée de deux compartiments symétriques séparés par une membrane. Les compartiments anodique et cathodique ont une capacité de 50 mL. Les électrodes sont en titane platiné. La surface effective de la membrane est de $4,15 \text{ cm}^2$. L'intensité de courant appliquée était de 100, 75 et 40 mA. La solution utilisée est une solution aqueuse de H_2SO_4 (1 M).



Figure 3 : Photo de la cellule de Hittorf.

Cette méthode permet de déterminer le nombre de transport en vertu de la migration des protons à travers la membrane. Une électrolyse est réalisée en appliquant un courant constant entre les deux électrodes de platine. Les réactions électrochimiques produisent de

l'hydrogène par consommation des ions H^+ à la cathode et des ions H^+ et d'oxygène à l'anode. Les ions H^+ soumis à un champ électrique ont migré à travers le conducteur ionique afin de maintenir la neutralité ionique des solutions dans les deux compartiments. Les ions HSO_4^- ne peuvent pas traverser la membrane puisque cette dernière est échangeuse de proton (Figure 4). Les calculs relatifs au transfert de charges à l'anode et à la cathode par la méthode de Hittorf sont représentés ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 n^a_{H^+} &= n^{\circ}_{H^+} + \frac{It}{ZF} - t^a_{H^+} \times \frac{It}{ZF} & n^c_{H^+} &= n^{\circ}_{H^+} - \frac{It}{ZF} + t^c_{H^+} \times \frac{It}{ZF} \\
 \text{Avec : } Z &= 1 & \text{Avec : } Z &= 1 \\
 C_f V_f &= C_0 V_0 + \frac{It}{F} - t^a_{H^+} \times \frac{It}{F} & C_f V_f &= C_0 V_0 - \frac{It}{F} + t^c_{H^+} \times \frac{It}{F} \\
 \text{Donc :} & & \text{Donc :} & \\
 t^a_{H^+} &= \left((C_0 V_0 - C_f V_f) \frac{F}{It} \right) + 1 & t^c_{H^+} &= \left((C_f V_f - C_0 V_0) \frac{F}{It} \right) + 1 \quad (12)
 \end{aligned}$$

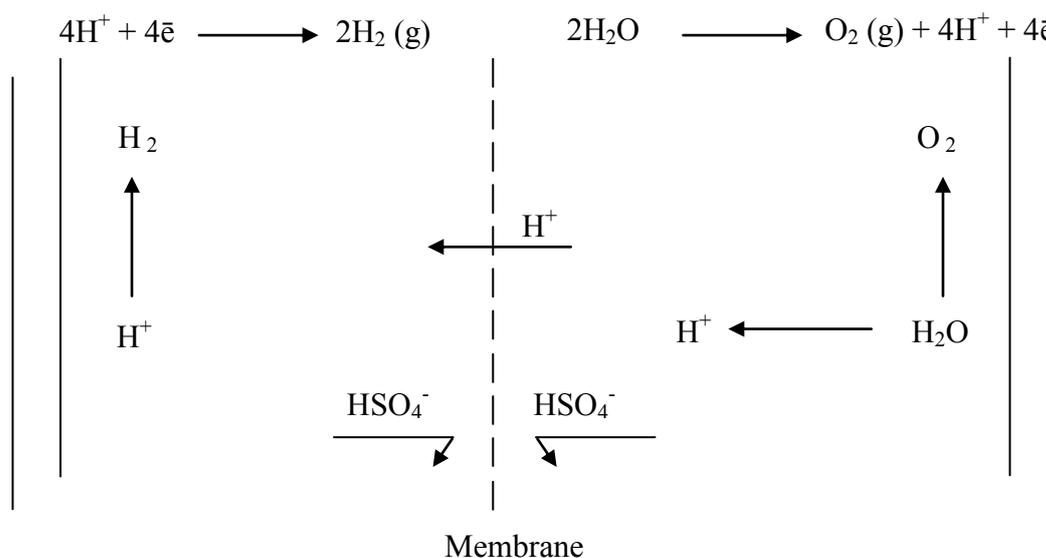


Figure 4 : Schéma de la migration ionique dans la cellule de Hittorf.

Dans le cas où la membrane est sélective, on a : $C_0 V_0 = C_f V_f$ et $t_{H^+} = 1$. (13)

1-2-4- Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique d'une membrane notée CEI est la quantité de sites ioniques par unité de masse sèche (méq/g). Cette grandeur est très utilisée pour comparer les polymères entre eux. La membrane sous forme acide est plongée dans une solution de NaOH 10^{-2} M pendant 48 h, période pendant laquelle tous les ions H^+ présents dans la membrane sont neutralisés par les ions OH^- de la solution basique. La capacité d'échange ionique est déterminée par le dosage acido-basique en retour de la solution de NaOH ayant servi à la neutralisation de la membrane. La capacité d'échange ionique est déterminée par la relation suivante :

$$CEI = \frac{(n_{NaOH}^i - n_{NaOH}^f)}{m_{sec}} \quad (14)$$

Où, n_{NaOH}^i est la quantité de NaOH initiale dans la solution (10^{-2} M, 200 mL), n_{NaOH}^f est la quantité de NaOH après échange et m_{sec} est la masse sèche de la membrane.

1-2-5- Analyse thermomécanique et dynamique (DMTA)

L'analyse thermomécanique et dynamique notée DMTA permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des matériaux. Le principe consiste à soumettre un échantillon (film) à une déformation harmonique en fonction du temps (t), d'amplitude (ε_0), de fréquence (ω) et la déformation ε^* est égale à :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (15)$$

Les sollicitations sont d'amplitudes faibles ε_0 , telles que la contrainte ζ^* correspondant à la déformation ε^* soit une fonction linéaire de la déformation.

Les polymères sont des matériaux avec un comportement qui n'est ni parfaitement élastique ni parfaitement visqueux. En conséquence, si l'on impose une déformation harmonique sinusoïdale, la réponse de l'échantillon à cette déformation sera déphasée d'un angle θ par rapport à la déformation ζ^* . Elle s'exprimera sous la forme :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i\omega t - \varphi) \quad (16)$$

On définit alors deux grandeurs : E' et E'' qui représentent respectivement le module élastique en traction, et le module de perte en traction. E' est en phase avec la déformation, tandis que E'' est en déphasage avec celle-ci. Habituellement dans un test de déformation harmonique, on introduit une grandeur complexe $E^*(\omega)$ qui est une fonction algébrique de la fréquence appelée module de rigidité complexe et qui s'écrit :

$$E^* = \frac{\text{Contrainte}}{\text{Déformation}} = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} \quad (17)$$

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (18)$$

$$E'(\omega) = Cte \cdot \cos \varphi \quad \text{et} \quad E''(\omega) = Cte \cdot \sin \varphi \quad (19)$$

Le coefficient de frottement interne $\tan \theta$ est défini par le rapport des modules E' et E'' . $\tan \theta$ représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans un échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu lors de cycle.

Les variations du module complexe $E^*(\omega)$ et de $\tan \theta$, en fonction de la température font apparaître les relaxations des chaînes moléculaires.

En pratique, Les caractérisations thermomécaniques et dynamiques des différentes membranes synthétisées ont été réalisées avec un appareil TA Instruments Q800. Les thermogrammes ont été enregistrés avec une sollicitation en mode tension. Les échantillons de films ont été sollicités à une fréquence constante de 1 Hz, une amplitude de déformation de 15 microns, une force statique de 0,01 N, de la température ambiante à 300 °C, une vitesse de balayage de 3 °C/min et un débit d'air de 50 mL/min. Les échantillons de film avec les dimensions de 11 mm de longueur, 5 mm de largeur et 200 μm d'épaisseur ont été fixés entre les deux mors de l'appareil, dont l'un est fixe et l'autre est mobile (Figure 5). Le mors mobile impose la déformation par une sollicitation en traction, nécessaire pour appliquer la déformation fixée, mesurée par un capteur relié au mors fixe.

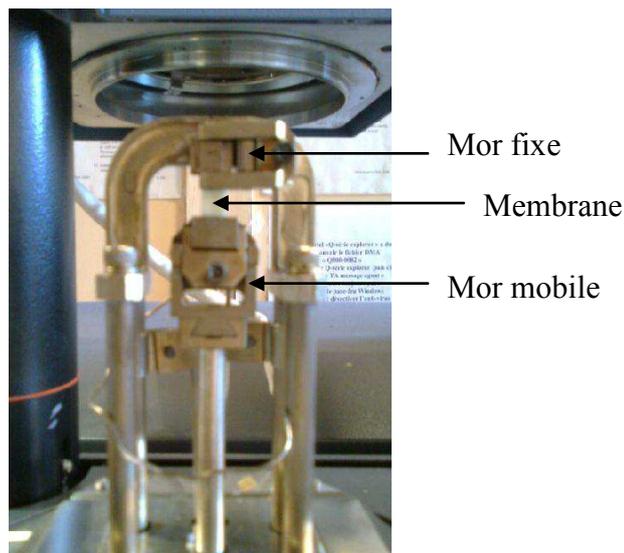


Figure 5 : Photo des deux mors de la DMTA.

1-3- Performance en PEMFC

1-3-1- Assemblage Electrode Membrane Electrode

Les membranes ont été prétraitées avant leur test en pile à combustible. Elles ont été immergées dans l'eau distillée pendant 12 heures. Elles ont été placées entre l'anode et la cathode commerciales de marque PAXITECH. La couche active de chaque électrode est chargée par 5 g/m² de Platine. Les surfaces actives des électrodes ont été mouillées à l'eau pure. Avant de monter l'assemblage électrode membrane électrode (AEME) une goutte de solution interfaciale (1 g de silice dans 10 mL d'acide sulfurique 1 M) a été placée sur la couche active des deux électrodes pour favoriser un meilleur contact entre les électrodes et la membrane. Les AEMEs réalisés ont été placés entre les deux plaques monopolaires en graphite de la cellule. Les performances en PAC ont été évaluées en utilisant deux cellules élémentaires : la cellule TDM[®] de 10 cm² (Figure 6) et la cellule Paxitech de 25 cm² (Figure 7). Les plaques bipolaires de ces cellules sont à base de graphite (figure 6 chapitre 1).

Figure 6 : Cellule TDM[®] de 10 cm².Figure 7 : Cellule Paxitech[®] de 25 cm².

1-3-2- Test en pile à combustible type PEMFC

Les tests en pile ont été réalisés au sein de la société ERAS Labo, et du Laboratoire des Matériaux Industriels, Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM). L'épaisseur des différentes membranes était de l'ordre de 120 μm . Les tests en pile à combustible ont été réalisés avec un potentiostat galvanostat Voltalab[®] PGZ301 (Figure 8), en premier lieu, puis à l'aide d'un générateur de courant pour monter en intensité. Le potentiel de la cellule a été enregistré à partir de la tension en circuit ouvert dans des conditions de courant constant imposé. Chaque palier de potentiel a été stabilisé pendant 2 min. L'hydrogène et l'oxygène ou l'air ont barboté dans de l'eau distillée avant d'être injectés dans la cellule PEMFC. Toutes les mesures en pile à combustible ont été réalisées à température ambiante et à pression atmosphérique.

Figure 8 : Photo du potentiostat galvanostat Voltalab[®] PGZ301.

Chapitre 3

Synthèse et caractérisation des polymères échangeurs de protons dérivant de la polyéthersulfone

1- Introduction

La membrane échangeuse de protons joue un rôle essentiel dans une pile à combustible à électrolyte polymère. Les propriétés requises pour un bon fonctionnement sont nombreuses : bonne conductivité, stabilité chimique et thermique, bonne tenue mécanique, étanchéité aux réactifs (hydrogène et oxygène). La membrane Nafion[®] est considérée actuellement comme la seule qui réponde à toutes ces exigences. Par contre, un des inconvénients majeurs de la membrane Nafion[®] est le prix. D'intenses recherches sont menées pour mettre au point de nouvelles membranes issues d'autres polymères moins coûteux. Parmi ces derniers, le polyéthersulfone (PES) a retenu l'attention du fait qu'il est susceptible de modifications pouvant lui conférer les propriétés recherchées. Le but de notre travail est de fabriquer de nouvelles membranes échangeuse de protons moins coûteuses qui peuvent concurrencer la membrane Nafion[®]. En effet, des transformations chimiques sur le squelette du PES sont possibles et peuvent conduire à une modification ciblée des propriétés. Ainsi, des réactions de sulfonation ont permis de transformer le polymère de départ qui est électriquement isolant en polyéthersulfone sulfoné (S-PES) [53-55], possédant des propriétés conductrices ioniques. Les membranes obtenues peuvent atteindre des conductivités ioniques élevées, proches de celle de la membrane Nafion[®]. Cependant les S-PES (2,38 méq/g) ont des qualités mécaniques médiocres. A l'état sec, elles sont cassantes et présentent des températures de transition vitreuse trop élevées. En présence d'eau, elles tendent à devenir solubles lorsque le taux de sulfonation est élevé.

D'autres modifications incluant l'introduction de chaînes pendantes ou la réticulation, peuvent être envisagées. Elles pourront conduire à une amélioration des propriétés.

2- Stratégies de synthèse des polymères protoniques dérivant de la PES

Pour améliorer les propriétés des membranes S-PES, nous avons opté pour plusieurs solutions. Dans un premier temps nous avons procédé à l'introduction, sur le squelette aromatique de la S-PES, de chaînes pendantes d'octylamine. Nous avons ainsi préparé des polyéthersulfones sulfonamides sulfonées (S-PESOS) portant des groupes octylamine. La présence de ces groupes permet de diminuer la température de transition vitreuse et améliorer la plasticité. L'augmentation de l'hydrophobicité conduit aussi à une plus grande stabilité en présence d'eau. En contrepartie, les membranes S-PESOS obtenues présentent une conductivité ionique d'autant plus faible que le taux de greffage est élevé par diminution des

groupements sulfoniques libres. Pour remédier à ce défaut, nous avons procédé à l'élaboration de membranes mixtes de polyéthersulfone octylsulfonamide sulfoné et de polyéthersulfone sulfoné (S-PESOS / S-PES). Cette stratégie permet de moduler le pourcentage de groupements sulfonates dans la matrice de la membrane.

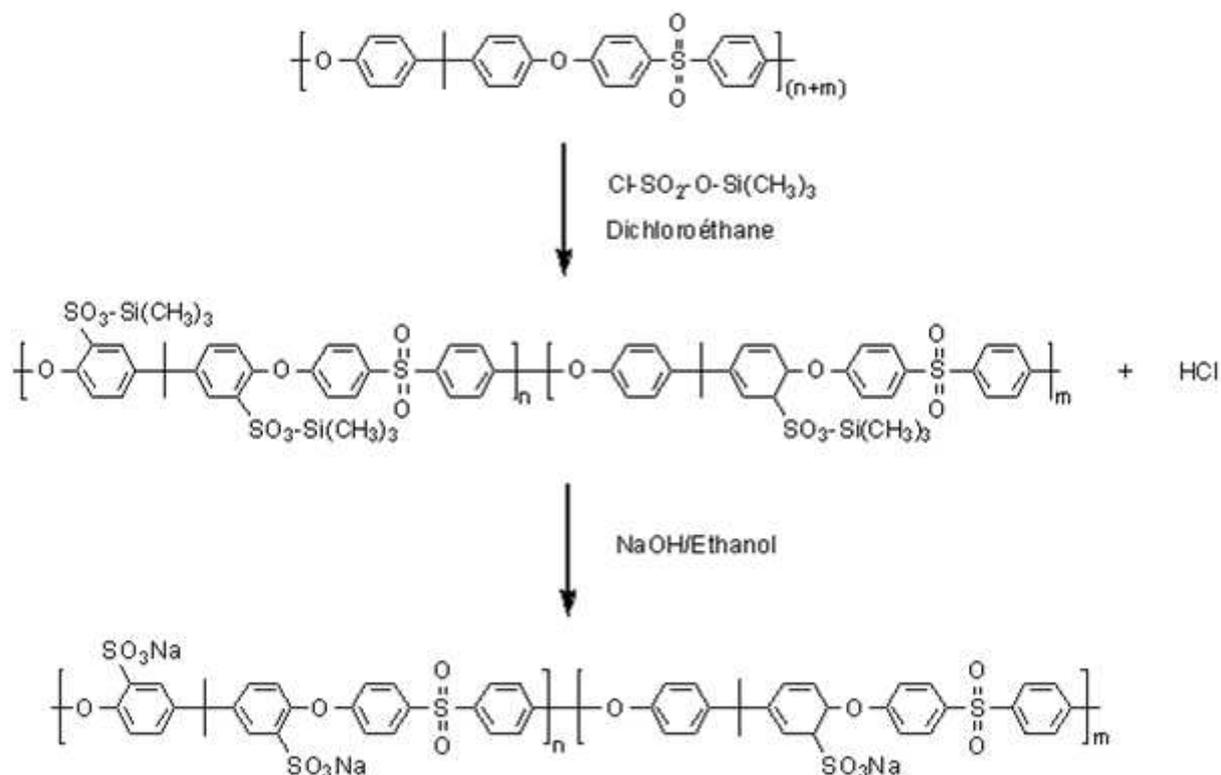
La deuxième solution consiste à diminuer le caractère hydrosoluble du S-PES ($1,3 \text{ H}^+/\text{mole}$) en réalisant une réticulation chimique. On utilise pour cela le polyéthersulfone aminé PES-NH₂ et l'hexaméthylènediamine. Pour cela, nous avons synthétisé le polyéthersulfone aminé par nitration de la PES suivie d'une hydrogénation des groupements nitrés. Trois types de membranes réticulées seront fabriqués. La première est la polyéthersulfone sulfonamide polyéthersulfone sulfonée, nommée CINH₂. Elle est préparée à partir du PES sulfochloré et le PES-NH₂. La deuxième est la polyéthersulfone hexaméthylènedisulfonamide sulfonée nommée HEXCl. Elle est préparée à partir de PES sulfochloré et d'hexaméthylènediamine. La troisième est la membrane polyéthersulfone octyldisulfonamide sulfonée, nommée UDNHO. Cette dernière est une membrane préparée par réticulation de PES sulfochloré avec le polyéthersulfone aminé et greffage d'octylamine.

3- Synthèse des polymères protoniques dérivant de la PES

3-1- Synthèse du polyéthersulfone sulfoné (S-PES)

La sulfonation de la polyéthersulfone est réalisée par le chlorosulfonate de triméthylsilane (TMSClS). Le TMSClS est choisi comme réactif de sulfonation car il figure parmi les réactifs les moins agressifs. La réaction de sulfonation est réalisée dans le dichloroéthane anhydre, sous un flux d'argon qui permet à l'acide chlorhydrique (HCl), généré par la substitution électrophile, d'être évacué rapidement pour éviter tout risque de rupture des chaînes du polymère. Le TMSCl est ajouté en deux fois pour atteindre un taux de sulfonation de ($1,3 \text{ -SO}_3\text{H}$ par motif monomère). Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 24 h à 45 °C sous barbotage d'argon avant d'être précipité dans une solution d'éthanolate de sodium (1M), qui conduit à la formation du sulfonate de sodium $\text{-SO}_3\text{Na}$. Après filtration, le polymère est lavé par l'éthanol ensuite par l'éther de pétrole, enfin séché sous hotte pendant 72 heures [65-67]. Le schéma réactionnel est présenté dans la figure 1.

La représentation du S-PES sur la figure 1 ne veut pas dire qu'il s'agit d'un système sous forme de bloc. La répartition des groupes sulfonates est une distribution statistique. Il y a des motifs qui possèdent un seul groupe sulfonate et d'autres qui en possèdent deux.

Figure 1 : Schéma réactionnel de synthèse du S-PES (Na⁺).

3-1-1- Synthèse du réactif de sulfonation

Le chlorosulfonate de triméthylsilyte noté TMSCl (réactif de sulfonation) est préparé comme suit : Dans un ballon tricol équipé d'une agitation magnétique, d'une arrivée d'argon et d'une sortie de HCl reliée à deux pièges de NaOH. On place du dichloroéthane anhydre (80 mL) et du chlorure de triméthylsilane (62 mL ; 0,490 moles), puis on ajoute goutte à goutte l'acide chlorosulfonique (30 mL ; 0,451 moles) sous agitation magnétique. L'agitation est maintenue pendant deux heures à température ambiante. Il faut réaliser cette réaction en milieu strictement anhydre pour éviter la réaction d'hydrolyse [65]. La réaction est donnée dans le schéma réactionnel (figure 2).

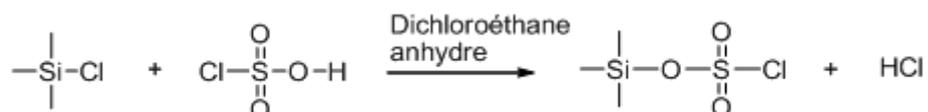


Figure 2 : Schéma réactionnel de la synthèse du réactif de sulfonation.

La solution anhydre de polyéthersulfone (300 g dans trois litres de dichloroéthane) conservée sous argon est traitée par le premier lot du réactif de sulfonation (172 mL). L'agitation magnétique est remplacée par une agitation mécanique et la température est stabilisée à 45 °C. On ajoute 10 mL d'acétonitrile pour éviter la séparation de phase. Le deuxième lot du réactif de sulfonation, de même volume, est ajouté après 12 heures.

La forme acide de S-PES a été obtenue par échange ionique des ions sodium par des protons, réalisé à température ambiante dans l'eau, sur colonne de résine échangeuse de proton type Amberlite IR-120.

3-1-2- Taux de sulfonation

La valeur du taux de sulfonation obtenu est de 1,3 H⁺ par motif de monomère. Il est fonction du temps et de la température de réaction. Une modification de ces deux paramètres change le taux de sulfonation final. Il a été déterminé par RMN ¹H. Il est exprimé en équivalent de proton par mole (noté f) ou proton par kilogramme (noté F). La quantification des fonctions acides sulfoniques est basée sur les signaux des protons portés par les noyaux aromatiques sulfonés et ceux portés par les noyaux n'ayant pas subi de sulfonation.

Ils donnent en effet deux massifs de pics respectivement notés A et B (Figure 3) [65, 66]. Le rapport R des surfaces A et B nous donne le taux de sulfonation en utilisant l'équation suivante.

$$R = \frac{\int B}{\int A} = \frac{17,463}{10} = 1,746$$

$$f = (12 - 4R)/(2 + R) = 1,33 \quad H^+ \text{ par motif monomère}$$

$$\begin{aligned} F &= (1000 \cdot f)/(M + f \cdot m) \\ &= (1000 \cdot 1,33)/(442 + 1,33 \cdot 80) \\ &= 2,38 \text{ H}^+ / \text{Kg} \end{aligned}$$

Avec

M : la masse molaire de l'unité de répétition du polymère qui est égale à 442 g/mol ;

m : la masse du groupe SO₃ ;

∫ A : l'aire du massif A égale à 10 ;

∫ B : l'aire du massif B égale à 17,46.

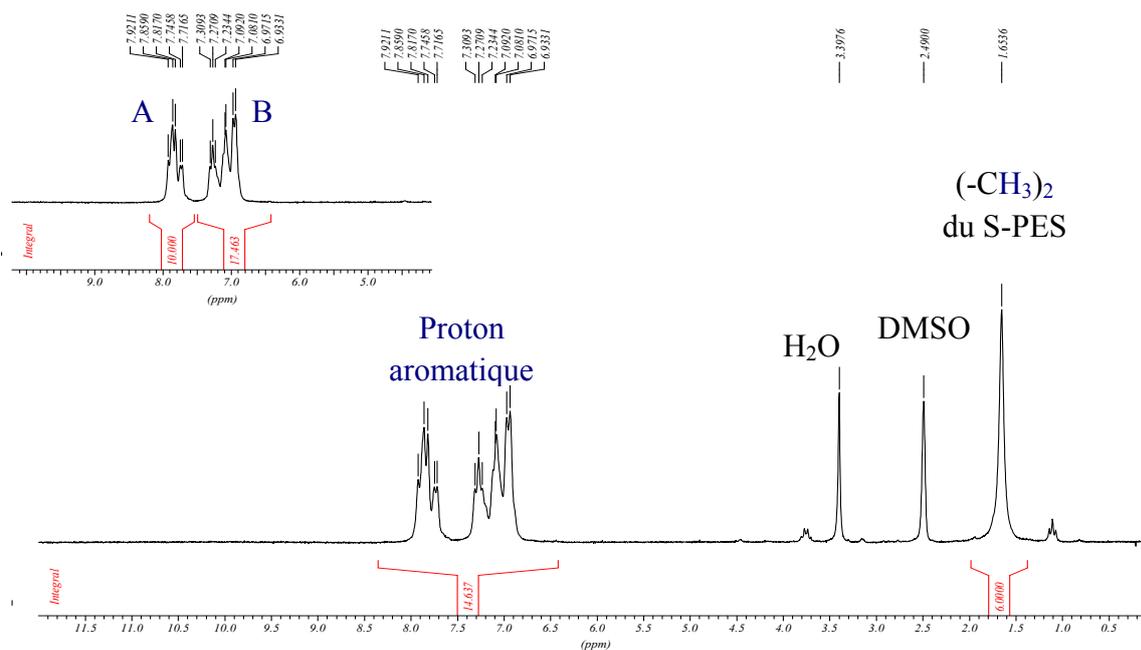
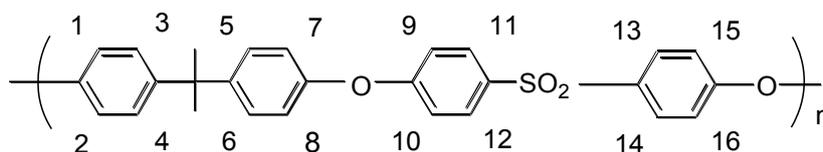


Figure 3 : Spectre RMN ^1H du S-PES (Na^+).

La sulfonation est une réaction électrophile, elle a lieu de préférence en position 1, 2, ou 7, 8. Les sites 9, 10, 15 et 16 étant défavorisés par l'effet électro-attracteur du groupe SO_2 (voir formule suivante). La figure 4 donne le spectre RMN ^1H du PES avant sulfonation.



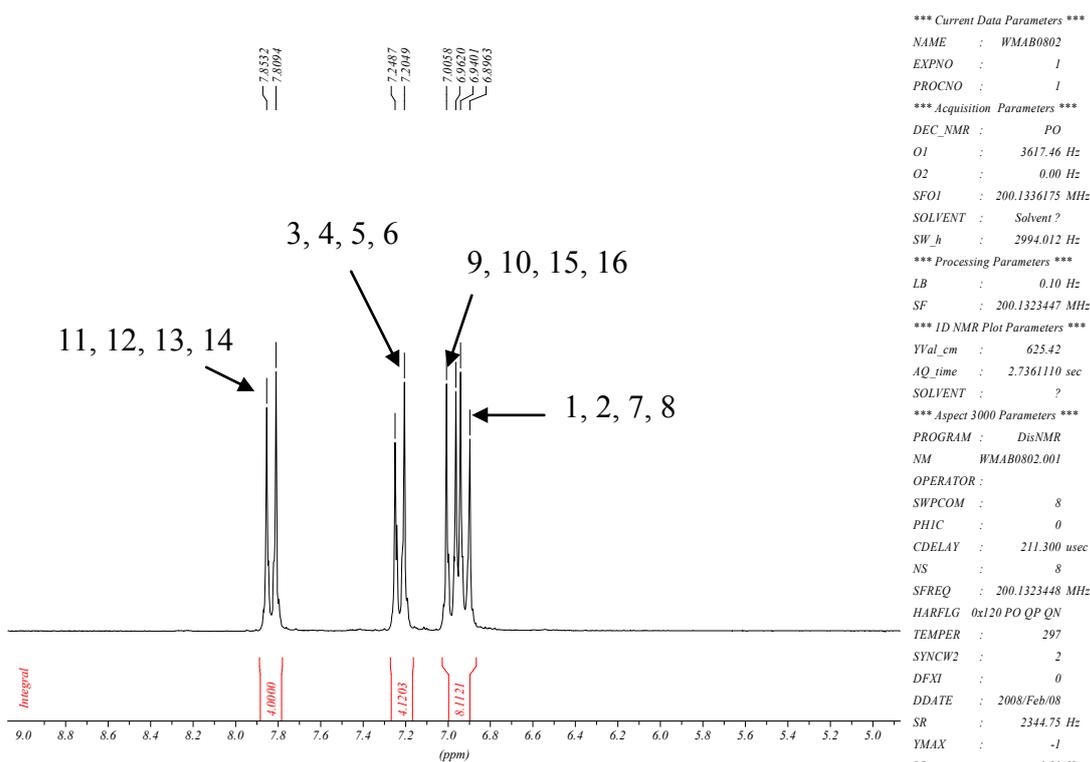


Figure 4 : Spectre RMN ^1H de PES dans DMSO- d_6 avant sulfonation.

Avant la sulfonation, les déplacements chimiques des protons sont les suivants :

- Protons 1, 2, 7 et 8 : premier doublé 6,94 et 6,89 ppm.
- Protons 9, 10, 15 et 16 : deuxième doublé 7,00 et 6,96 ppm.
- Protons 3, 4, 5 et 6 : troisième doublé 7,24 et 7,20 ppm.
- Protons 11, 12, 13 et 14 : quatrième doublé 7,85 et 7,80 ppm.

Etant donné que la sulfonation se produit de préférence en position 1, 2, 7 et 8, on considère qu'elle se produit en position 8 ou 7 : les protons voisins vont être déblindés, alors que les protons 1, 2, 3, 4, 11, 12, 13, 14, 15, et 16, très éloignés du site de sulfonation, ne seront pas perturbés.

Les protons 7, 9 et 10 subissent un glissement chimique en 7,10 et 7,07 ppm, le proton 5 en 7,30 ppm et le proton 6 en 7,72 ppm.

RD.SY.UDENa.6 / DMSO / 1H / Lor: 08-06
Après sulfonation, et séchage à 100 °C sous vide
Date: 23-07-08

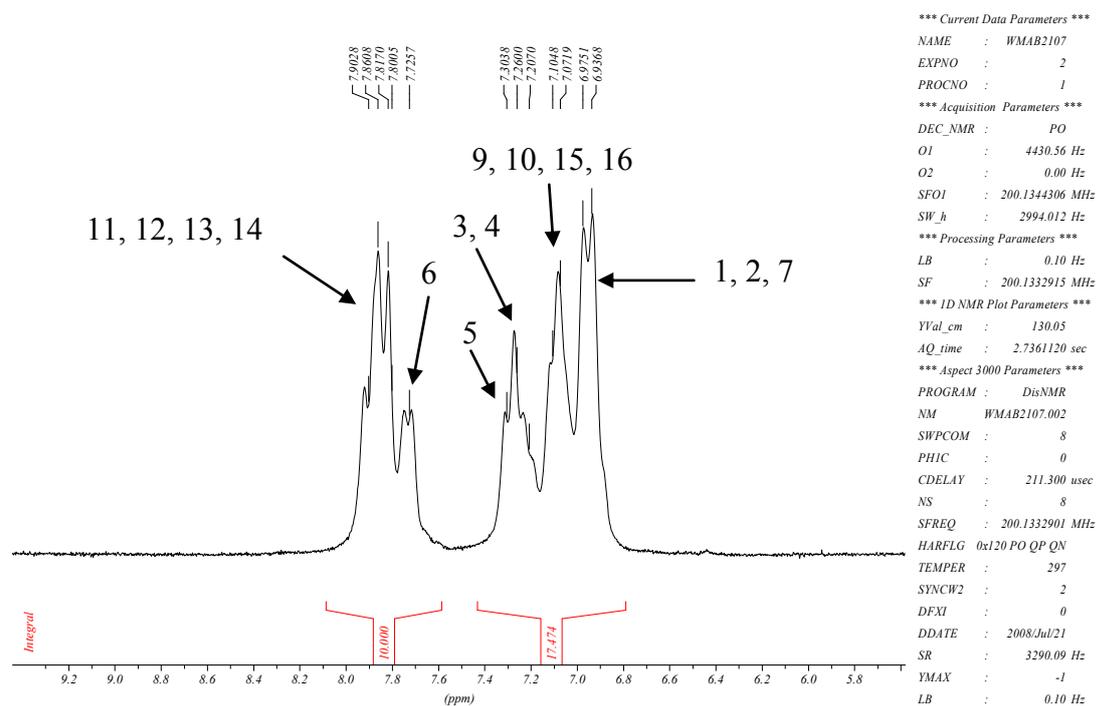


Figure 5 : Spectre RMN ^1H de PES dans DMSO- d_6 après sulfonation.

Avant sulfonation :

Le massif A contient les quatre protons suivants : 11, 12, 13 et 14 (Figure 4).

Le massif B contient les douze protons suivants : 1, 2, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 3, 4, 5 et 6.

Après sulfonation :

Le massif A contient les cinq protons suivants : 11, 12, 13, 14 et 6.

Le massif B contient les dix protons suivants : 1, 2, 3, 4, 15, 16, 7, 9, 10 et 5 (Figure 5).

Donc l'intégrale du massif A est égale à $4 + x$, noté : $\int A = 4 + x$

Et l'intégrale du massif B est égale à $12 - 2x$, noté : $\int B = 12 - 2x$

Soit R le rapport des intégrales des massifs A et B [188]. Avec :

$$R = \frac{\int B}{\int A} = \frac{12 - 2x}{4 + x} \Leftrightarrow$$

$$R(4 + x) = 12 - 2x \Leftrightarrow 4R + Rx = 12 - 2x \Leftrightarrow$$

$$Rx + 2x = 12 - 4R \Leftrightarrow x(2 + R) = 12 - 4R \Leftrightarrow$$

$$x = \frac{12 - 4R}{2 + R}$$

Plusieurs lots de S-PES ont été synthétisés au cours de ce travail avec différents taux de sulfonation (tableau 1).

Tableau 1 : Taux de sulfonation des différents lots de S-PES synthétisés.

S-PES	Taux de sulfonation	Rendement molaire (%)
Lot N° 1	0,6 H ⁺ par motif monomère	99
Lot N° 2	0,8 H ⁺ par motif monomère	115
Lot N° 3	1,0 H ⁺ par motif monomère	120
Lot N° 4	1,3 H ⁺ par motif monomère	125

Les rendements molaires des différentes synthèses de sulfonation mesurés sont trop élevés, ceci est expliqué par le fait que le S-PES contient une quantité non négligeable d'eau. Cette dernière sera éliminée au cours de la sulfochloration par la distillation azeotropique.

3-2- Synthèse du polyéthersulfone sulfochloré

La synthèse du polyéthersulfone sulfochloré est réalisée comme suit : 200 g de S-PES (Na⁺) sont mis en suspension dans 4 L de dichloroéthane. Le milieu réactionnel est séché par distillation azeotropique (600 mL). Le mélange réactionnel est ramené à 50 °C. On ajoute 20 mL de diméthylformamide (DMF) pour déclencher la réaction, ainsi que 145 g de pentachlorure de phosphore (PCl₅) par portion car la réaction est très exothermique. La formation d'une couleur orange est observée suivie de la précipitation du chlorure de sodium. L'agitation est poursuivie à 50 °C pendant toute la nuit. Le schéma réactionnel est présenté sur la figure 6.

Le chlorure de sodium (NaCl) est éliminé par filtration. La solution obtenue est précipitée dans méthanol (8 L) « non solvant du polymère », goutte à goutte, sous forte agitation. Le précipité est récupéré par filtration et lavé une à deux fois par du méthanol. Le polymère est séché à 80 °C pendant 6 heures, puis conservé dans une boîte fermée sous argon. Le rendement molaire de la réaction est de 64 %. Le spectre RMN ¹H du polyéthersulfone sulfochloré est présenté sur la figure 7. Le spectre RMN ¹³C du produit est donné sur la figure 8 [175].

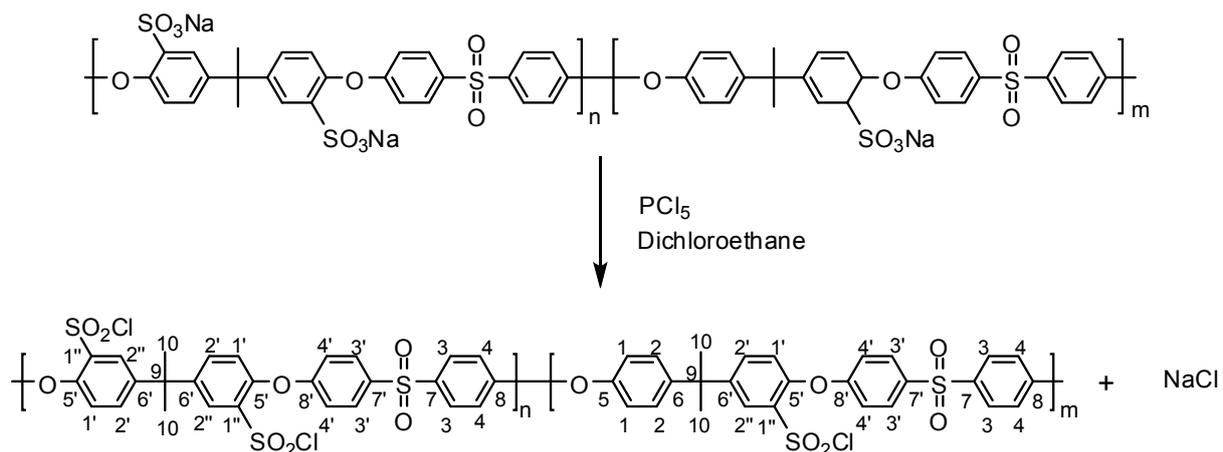
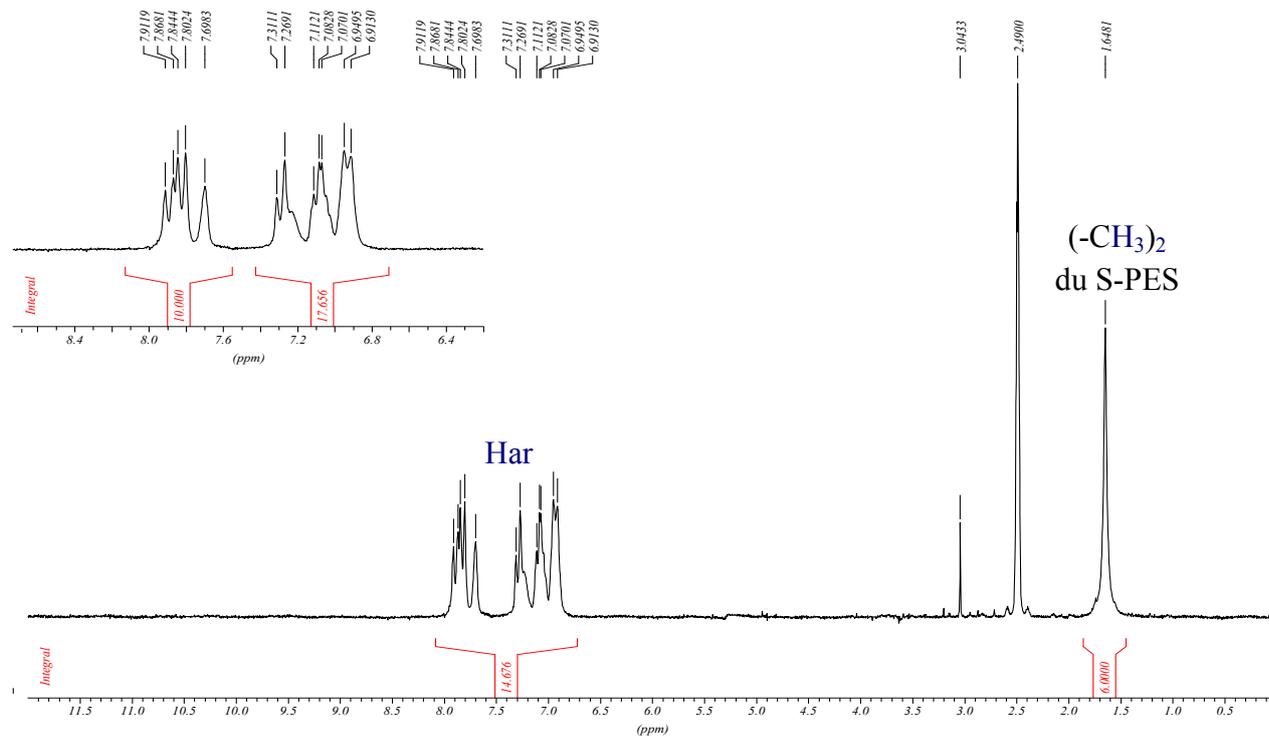


Figure 6 : Schéma réactionnel de synthèse du PES sulfochloré.

Figure 7 : Spectre RMN ¹H du polyéthersulfone sulfochloré.

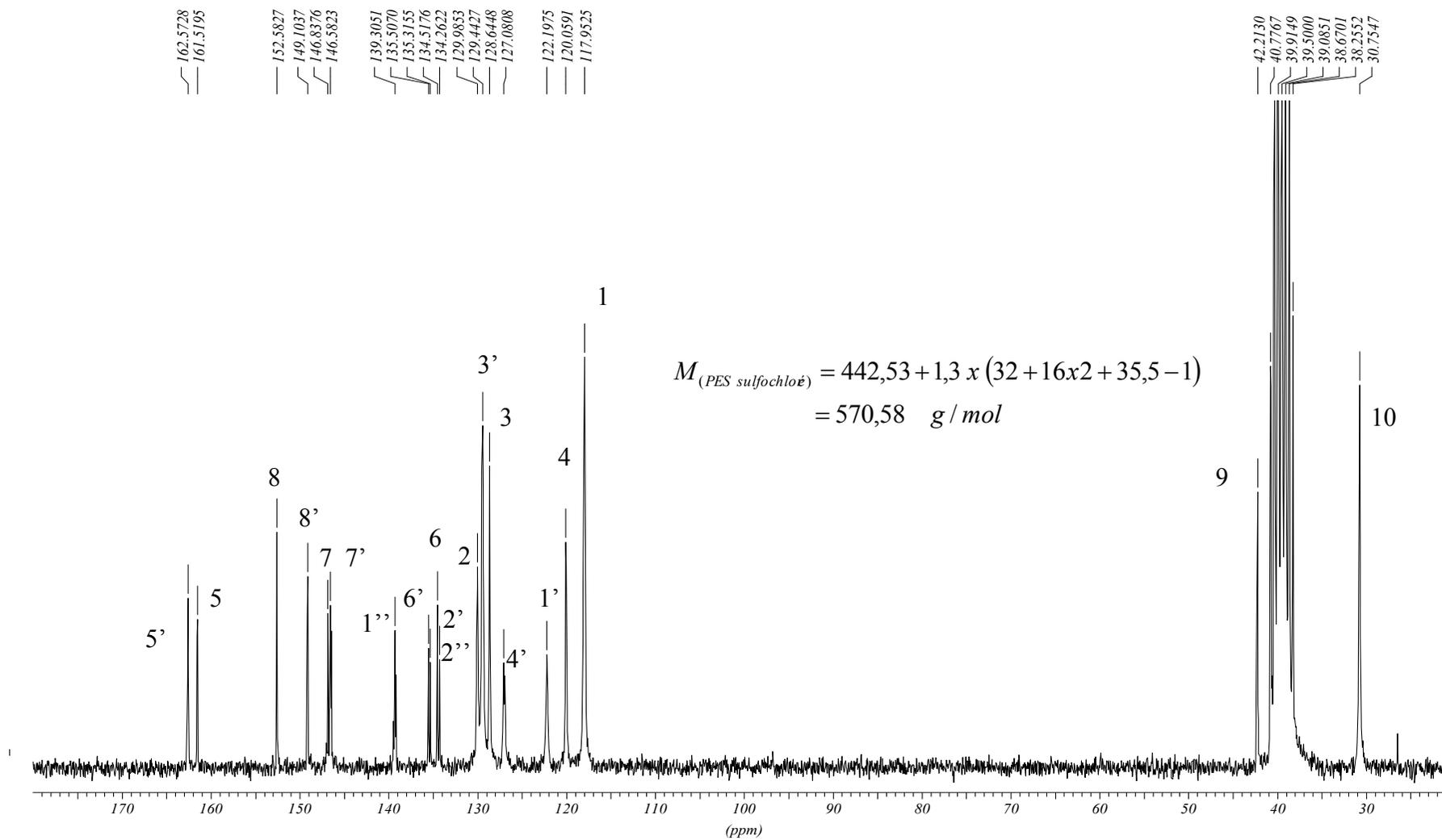


Figure 8 : Spectre RMN ¹³C du polyéthersulfone sulfochloré.

3-3- Synthèse du polyéthersulfone octylsulfonamide sulfoné

Les polyéthersulfones octylsulfonamides sulfonés notées (S-PESOS) ont été obtenus par réaction de la PES sulfochloré avec l'octylamine dans le tétrahydrofurane (THF). Cinq types de polymères S-PESOS ont été synthétisés avec différents degrés de greffage d'octylamine. Le mode opératoire est le suivant : à une solution de PES sulfochloré dans le tétrahydrofurane (6 g de PES sulfochloré dans 100 mL de THF), on ajoute l'octylamine sous agitation magnétique et atmosphère d'argon. Les proportions sont données dans le tableau 2. La température est fixée à 60 °C pendant six heures. Le schéma réactionnel est présenté sur la figure 9. Après retour à température ambiante, les solutions de polymère sont précipitées dans l'éther de pétrole (500 mL). Les précipités sont filtrés puis lavés par une solution HCl (1M) pour éliminer les traces d'amine résiduelles. Les polymères sont ensuite lavés par l'eau distillée jusqu'à pH neutre, et enfin séchés sous vide à 80 °C pendant 12 heures. Les spectres RMN ^1H des différents S-PESOS synthétisés sont analogues (Figure 10). L'analyse des spectres RMN ^1H des S-PESOS est donnée dans le tableau 3.

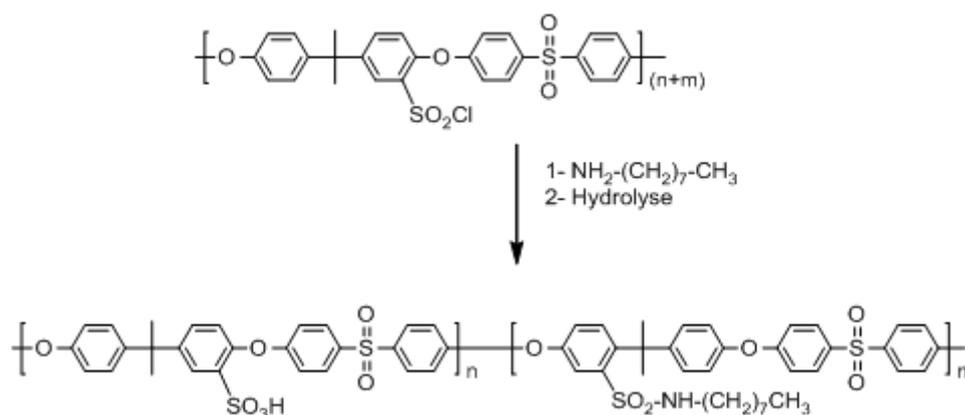


Figure 9 : Schéma réactionnel de synthèse du S-PESOS.

Tableau 2 : Quantité d'octylamine utilisée pour la synthèse des S-PESOS.

N° lots	S-PES (Cl)	N-Octylamine	Equivalent d'octylamine	CEI (még/g)	R molaire
1	6 g	0,52 mL	0,3	1,91	85 %
2	6 g	0,69 mL	0,4	1,75	77 %
3	6 g	0,87 mL	0,5	1,58	98 %
4	6 g	1,03 mL	0,6	1,40	96 %
5	6 g	6,95 mL	1,3	0	98 %

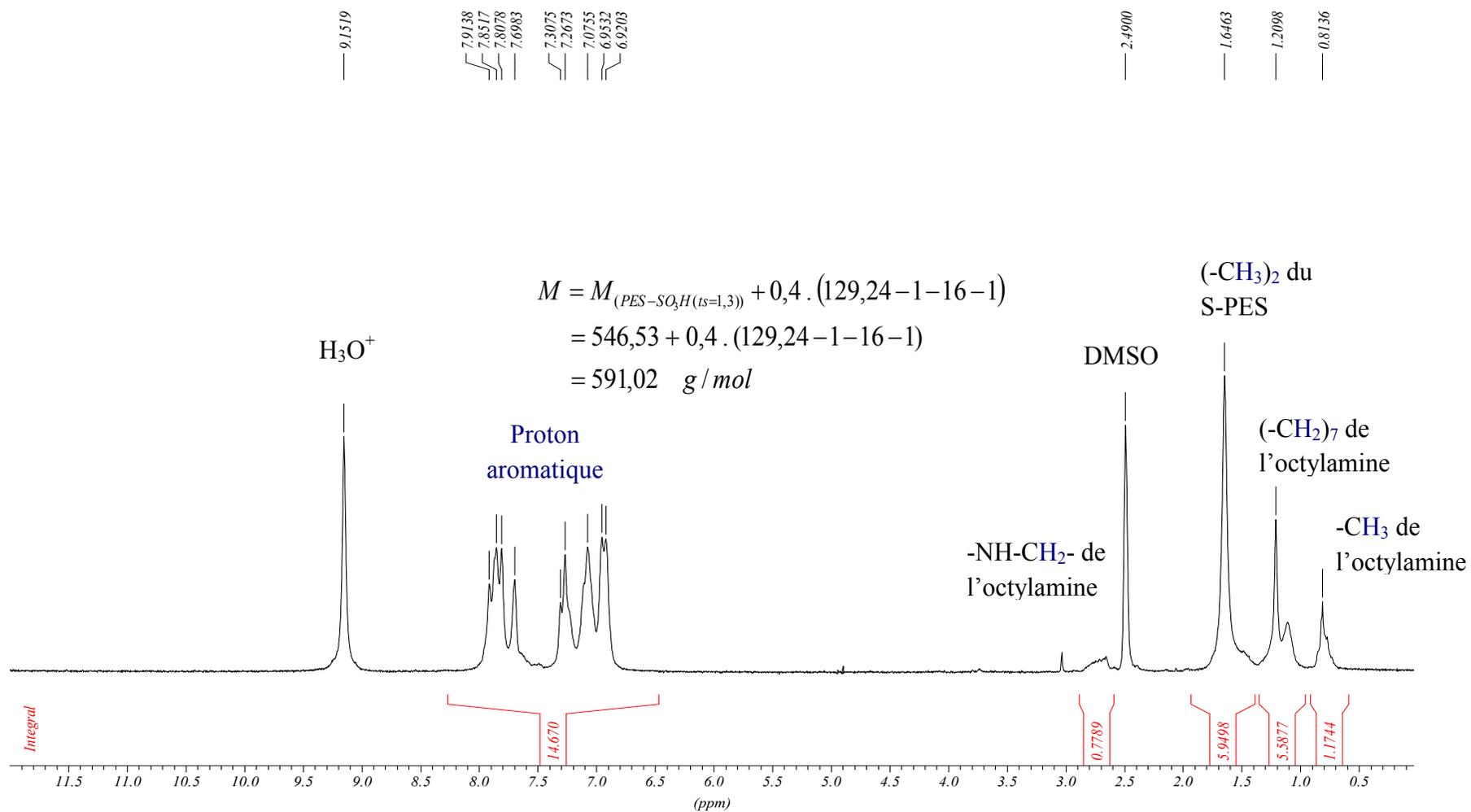

 Figure 10 : Spectre RMN ¹H du S-PESOS (1,75 méq/g).

Tableau 3 : Interprétation des différents spectres RMN ^1H des S-PESOS.

	<i>Intégration expérimentale des protons aromatiques</i>	<i>Quantité d'octylamine (éq/mol)</i>	<i>CEI (méq/g)</i>	<i>Intégration théorique du (-CH₃) de l'octylamine</i>	<i>Intégration expérimentale du (-CH₃) de l'octylamine</i>	<i>Intégration théorique du (-CH₂)₇ de l'octylamine</i>	<i>Intégration expérimentale du (-CH₂)₇ de l'octylamine</i>	<i>Intégration théorique du (-CH₂)-NH- de l'octylamine</i>	<i>Intégration expérimentale du (-CH₂)-NH de l'octylamine</i>	<i>Intégration théorique du (-CH₃) du S-PES</i>	<i>Intégration expérimentale du (-CH₃)₂ du S-PES</i>
S-PES	14,63	0	2,38	-	-	-	-	-	-	6	5,67
S-PESOS	14,67	1,3	0	3,99	3,93	18,62	18,55	2,66	2,64	6	5,96
S-PESOS	14,67	0,3	1,91	0,90	0,88	4,20	4,17	0,60	0,56	6	5,94
S-PESOS	14,67	0,4	1,75	1,20	1,17	5,62	5,58	0,80	0,77	6	5,94
S-PESOS	14,67	0,5	1,58	1,50	1,42	7,00	6,91	1,00	0,95	6	5,96
S-PESOS	14,67	0,6	1,40	1,80	1,72	8,40	8,35	1,20	1,17	6	5,96

4- Fabrication des membranes mixtes S-PES/S-PESOS

Afin de préparer des membranes échangeuses de protons utilisables dans les PEMFC nous avons utilisé les mélanges des deux polymères suivants : le polyéthersulfone sulfoné (S-PES) et le polyéthersulfone sulfoné greffé à l'octylamine (S-PESOS). Les membranes mixtes sont préparées comme suit : les polymères S-PES (1 H⁺ par motif monomère) et S-PESOS synthétisés sont dissous à température ambiante sous agitation magnétique dans le diméthylacétamide (DMA) de manière à obtenir une solution à 10 % en poids. La solution résultante est formée par 50 % - 50 % en unité structurale de chaque polymère. Elle est placée sur une plaque en teflon[®] (35 x 20 cm²). Le séchage est réalisé à 40 °C pendant 12 heures, puis 70 °C pendant 6 heures et enfin sous vide à 100 °C pendant 12 heures. Après refroidissement, les membranes sont décollées du téflon par l'addition d'eau distillée. Elles sont conservées dans des sachets plastiques à fermeture Zip. L'épaisseur des membranes sèches est d'environ 120 µm. Cinq membranes mixtes sont ainsi préparées avec différents taux de sulfonation (Tableau 4). Leurs spectres RMN ¹H se révèlent identiques (Figure 11). Une interprétation des spectres RMN ¹H est présentée dans le tableau 5.

Tableau 4 : Différents membranes mixtes fabriquées.

<i>Membranes mixtes</i>	<i>S-PESOS</i>	<i>S-PES (1 H⁺/mole)</i>	<i>N° de lot</i>
<i>S-PESOS (1 H⁺/mm) / S-PES (1 H⁺/mm)</i>	1 g ; 1,78 mémm	0,89 g ; 1,78 mémm	1
<i>S-PESOS (0,9 H⁺/mm) / S-PES (1 H⁺/mm)</i>	1 g ; 1,68 mémm	0,88 g ; 1,68 mémm	2
<i>S-PESOS (0,8 H⁺/mm) / S-PES (1 H⁺/mm)</i>	1 g ; 1,65 mémm	0,86 g ; 1,65 mémm	3
<i>S-PESOS (0,7 H⁺/mm) / S-PES (1 H⁺/mm)</i>	1 g ; 1,62 mémm	0,84 g ; 1,62 mémm	4
<i>S-PESOS (0 H⁺/mm) / S-PES (1 H⁺/mm)</i>	1 g ; 1,43 mémm	0,74 g ; 1,43 mémm	5

mémm : milliéquivalent de motif monomère.

mm : motif monomère.

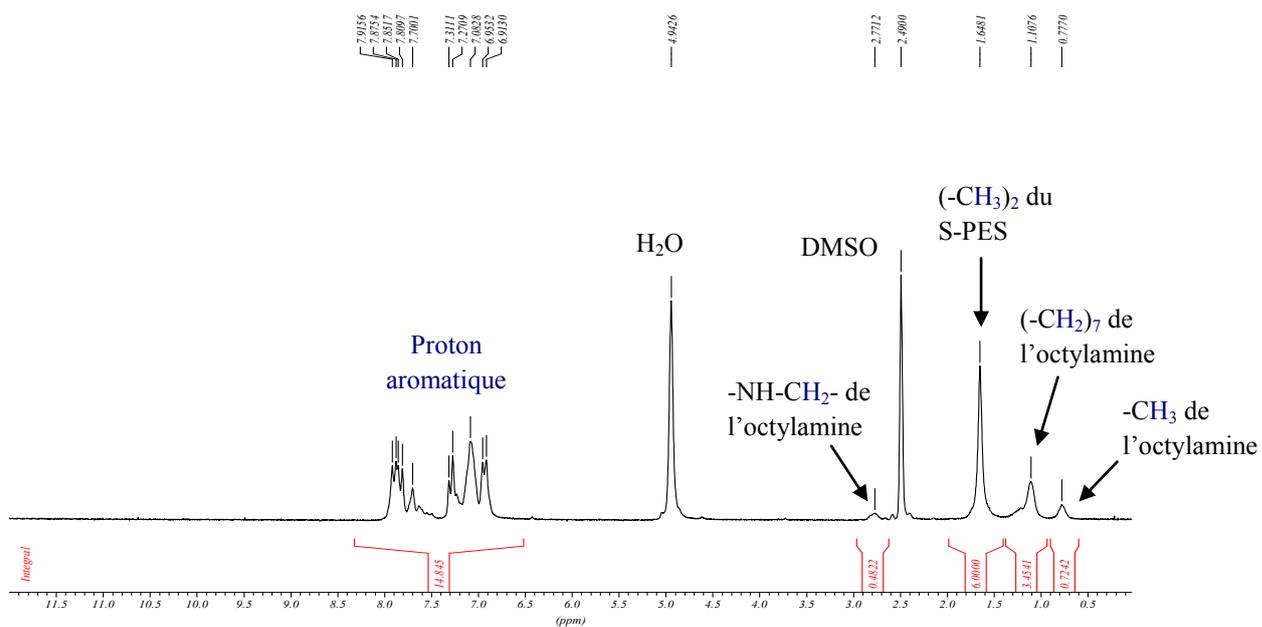


Figure 11 : Spectre RMN ¹H du mélange binaire S-PES (1 H⁺ par motif monomère) / S-PESOS (0,8 H⁺ par motif monomère).

Tableau 5 : Interprétation des différents spectres RMN ^1H des différentes membranes mélanges fabriquées.

<i>N^o lot</i>	<i>Intégration exp. des H_{ar}</i>	<i>Intégration Théo. des H_{ar}</i>	<i>Intégration Théo. des (-CH₃) d'octylamine</i>	<i>Intégration exp. des (-CH₃) d'octylamine</i>	<i>Intégration Théo des (-CH₂)₇ d'octylamine</i>	<i>Intégration exp. des (-CH₂)₇ d'octylamine</i>	<i>Intégration Théo des (-CH₂) d'octylamine</i>	<i>Intégration exp. des (-CH₂) d'octylamine</i>	<i>Intégration Théo des (-CH₃) du S-PES</i>	<i>Intégration exp. des (-CH₃) du S-PES</i>
1	14,839	14,850	0,450	0,438	2,100	2,070	0,300	0,283	6,000	6,000
2	14,875	14,850	0,600	0,564	2,800	2,665	0,400	0,375	6,000	6,000
3	14,839	14,850	0,450	0,438	2,100	2,070	0,300	0,283	6,000	6,000
4	14,807	14,850	0,950	0,843	4,200	4,115	0,600	0,572	6,000	6,000
5	14,902	14,850	1,950	1,900	9,100	9,167	1,300	1,262	6,000	6,000

5- Préparation des membranes réticulées à base de PES sulfochloré

Trois types de membranes protoniques sont préparés par réticulation du PES sulfochloré. Les membranes réticulées sont : la membrane polyéthersulfone sulfonamide polyéthersulfone sulfonée (CINH₂), la membrane polyéthersulfone hexaméthylènedisulfonamide sulfonée (HEXCl) et la membrane polyéthersulfone octyldisulfonamide polyéthersulfone sulfonée (UDNHO). Le mode de réticulation pour ces trois membranes est le même. L'agent de réticulation utilisé est soit le polyéthersulfone aminé soit l'hexaméthylènediamine.

5-1- Synthèse du polyéthersulfone aminé (PES-NH₂)

La synthèse du PES-NH₂ est faite en deux étapes : la nitration et l'hydrogénation.

5-1-1- Synthèse du polyéthersulfone nitré

La nitration du polyéthersulfone ($m = 50$ g) est réalisée dans 200 mL de dichlorométhane (DCM) par addition en petite quantité de nitrate d'ammonium ($m = 11$ g) qui reste en suspension dans la solution du PES. Un volume de 149 mL d'anhydride trifluoroacétique (TFAA) est ajouté goutte à goutte à cette solution à froid pour piéger l'eau produite par la substitution d'électrophile. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 24 heures sous atmosphère d'argon avant d'être précipité dans du méthanol puis lavé par une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) pour éliminer l'acide trifluoroacétique, ensuite lavé par l'eau distillée et enfin lavé deux fois par le méthanol (Figure 12). Le polymère est ensuite séché sous vide à 80 °C pendant 6 heures [175, 176]. La masse finale du polyéthersulfone nitré est égale à 46 g. Le rendement molaire est de 83 %.

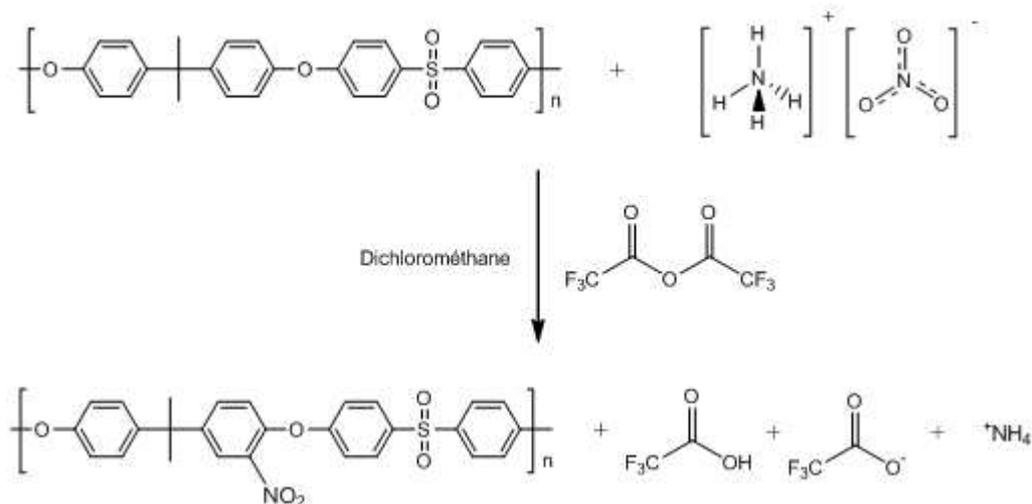


Figure 12 : Schéma réactionnel de synthèse du PES- NO_2 en présence du TFAA.

La nitration du polyéthersulfone (PES) en présence d'anhydride trifluoroacétique (TFAA) étant très coûteuse, nous avons remplacé ce dernier par un autre réactif moins coûteux : l'anhydride acétique (AA). Les étapes de synthèse restent inchangées à la différence qu'on ajoute du H_2SO_4 pour déclencher la réaction de nitration et que l'agitation est maintenue sous reflux (Figure 13).

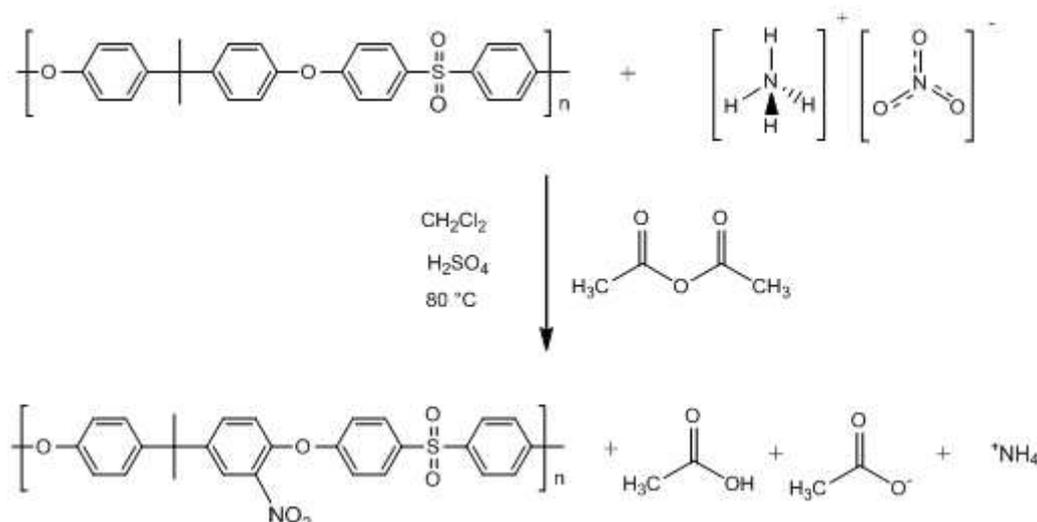


Figure 13 : Schéma réactionnel de synthèse du PES- NO_2 en présence d'anhydride acétique.

La synthèse est reproductible et le rendement massique est de 85 %. Le spectre RMN ^1H du PES- NO_2 est représenté sur la figure 14. On remarque l'apparition d'un massif vers 7,55 ppm d'intégration 1, qui prouve que la substitution électrophile est de un NO_2 par unité structurale.

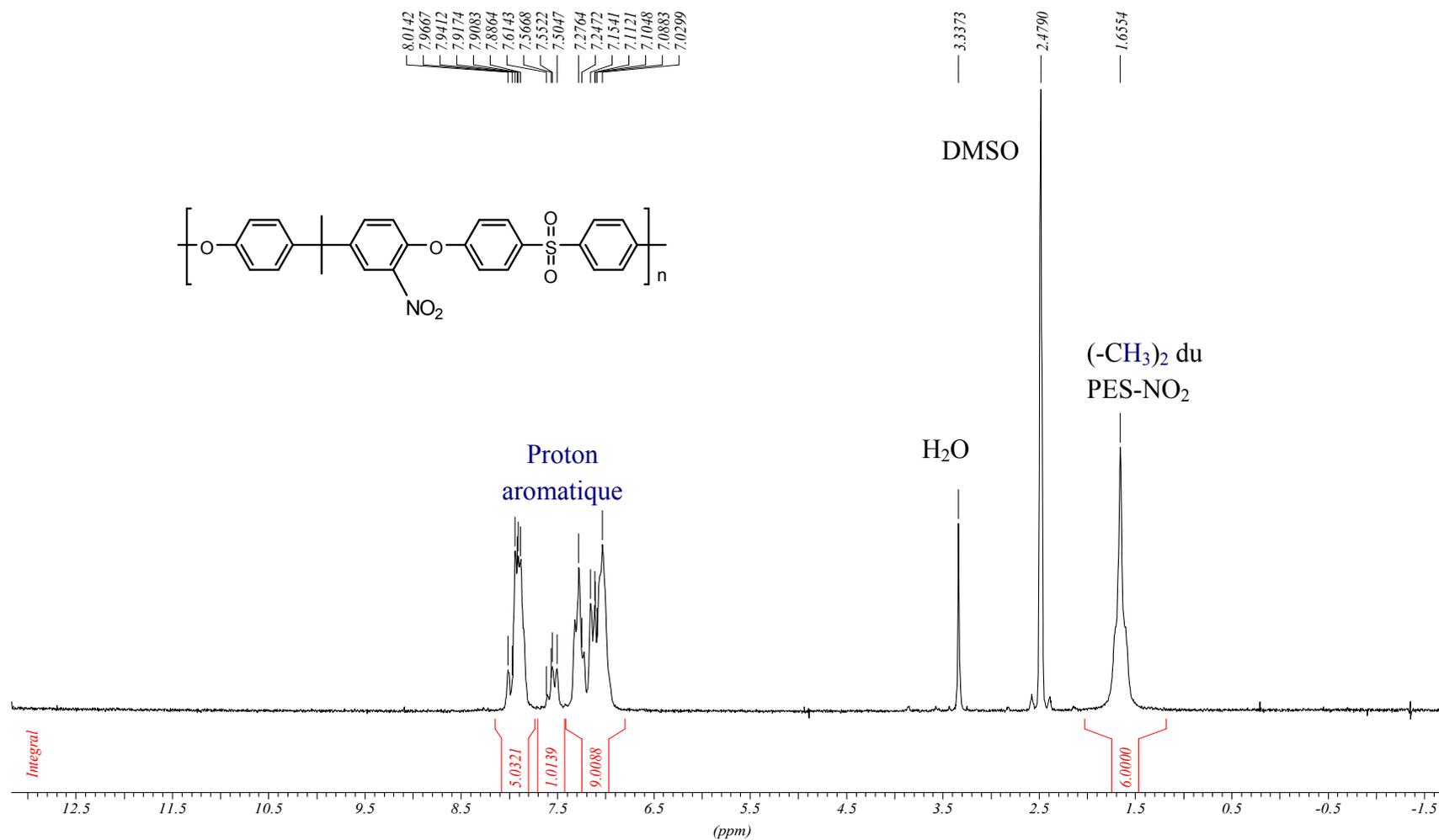


Figure 14 : Spectre RMN ^1H du polyéthersulfone nitré (1 NO₂ par motif monomère).

5-1-2- Hydrogénation du polyéthersulfone nitré

L'hydrogénation catalytique des fonctions nitro de PES-NO₂ est réalisée sur 10 g dans 250 mL de tétrahydrofurane anhydre sous atmosphère d'hydrogène en présence de 2 g de palladium sur charbon actif (10 % Pd) et 2 mL d'acide acétique. Le mélange réactionnel est ensuite agité dans des conditions élevées de pression et température (55 bar et 100 °C), avant d'être filtré puis précipité dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour éliminer l'acétate d'ammonium formé. Le polymère est ensuite neutralisé par lavage à l'eau distillée [178, 179]. Il est enfin séché sous vide à 80 °C pendant 12 heures. Le schéma réactionnel est présenté sur la figure 15. La masse finale du PES-NH₂ est 8,2 g correspond à un rendement molaire de 83 %. Cette synthèse a été réalisée dix fois afin d'avoir des lots en stock et de s'assurer de la reproductibilité de la synthèse.

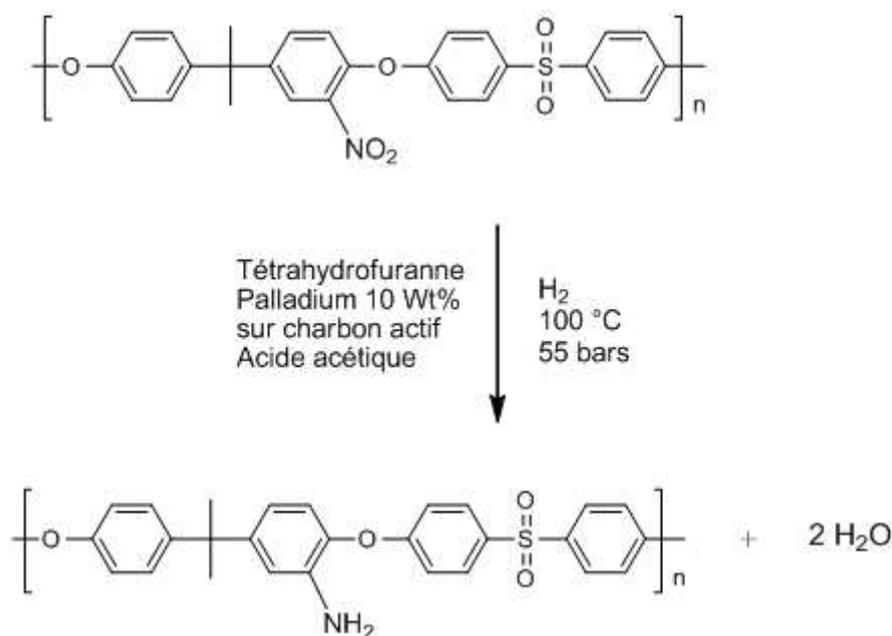


Figure 15 : Schéma réactionnel de synthèse du PES-NH₂.

Le spectre RMN ¹H du PES-NH₂ est représenté sur la figure 16. On remarque un changement de morphologie des massifs des protons aromatiques après hydrogénation qui peut être expliqué par la présence d'un groupement NH₂ sur la chaîne de polymère.

Les spectres infrarouges des différents polymères sont semblables (figure 17). Ils nous ont permis de vérifier la présence des groupes nitrés et aminés dans les polymères. En effet, on remarque l'apparition d'une bande intense attribuable aux groupements nitro à 1535 cm⁻¹.

Cette bande disparaît complètement après la réduction des fonctions NO_2 et on remarque l'apparition de bandes attribuables au NH_2 à 3500 cm^{-1} . Les carbones aromatiques ont été observés vers 1470 et 1493 cm^{-1} les groupements méthyle donnent des bandes vers 3000 cm^{-1} et les $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ apparaissent vers 1150 cm^{-1} . Une petite différence dans les spectres IR des différents polymères peut être expliquée par la substitution sur le cycle aromatique des protons par les fonctions nitrée et aminée.

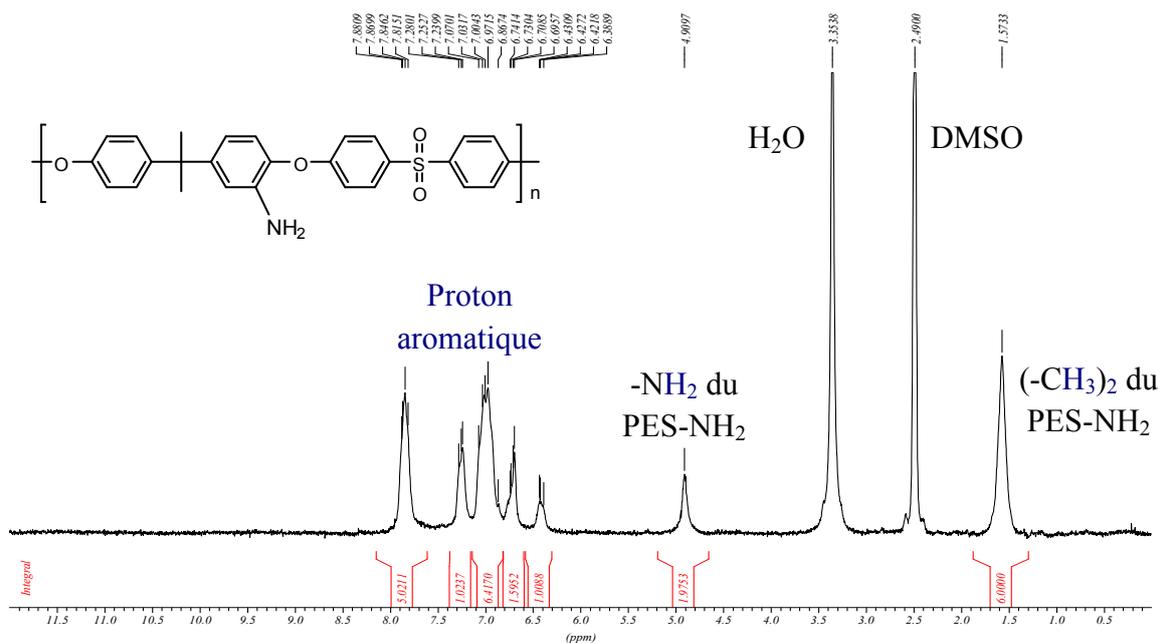


Figure 16 : Spectre RMN ^1H du PES- NH_2 (1 NH_2 par motif monomère).

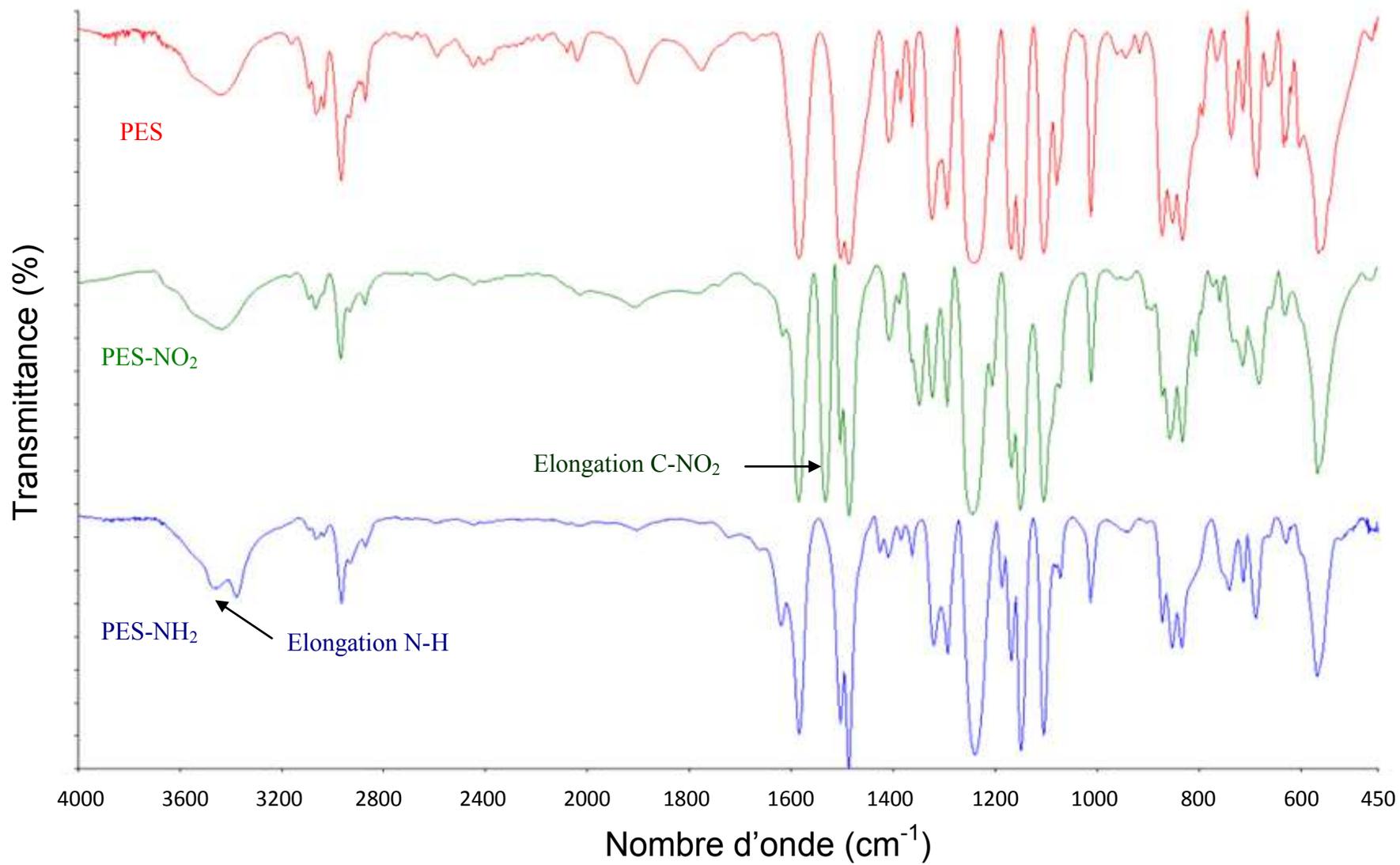


Figure 17 : Spectres IR des différents polymères.

5-2-Préparation des membranes

5-2-1- Membranes à base de S-PES greffée à l'octylamine

Les membranes mixtes sont préparées en mélangeant deux polymères : le S-PES greffé à l'octylamine et le S-PES (1 H⁺ par motif monomère). Ces membranes mixtes sont fabriquées par la méthode dite coulée/évaporation détaillé dans le chapitre 2.

Cinq types de membranes S-PESOS et cinq membranes mixtes avec différents taux de sulfonation sont ainsi préparés. Les quantités de réactifs utilisées pour la synthèse sont indiquées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Quantités de réactifs utilisées pour la synthèse des membranes mixtes.

<i>Membranes mixtes</i>	<i>S-PESOS</i>	<i>S-PES (1,91 méq/g)</i>	<i>N°</i>
<i>S-PESOS (1,91 méq/g) / S-PES (1,91 méq/g)</i>	(1 g ; 1,78 mol)	(0,89 g ; 1,78 mol)	1
<i>S-PESOS (1,75 méq/g) / S-PES (1,91 méq/g)</i>	(1 g ; 1,68 mol)	(0,88 g ; 1,68 mol)	2
<i>S-PESOS (1,58 méq/g) / S-PES (1,91 méq/g)</i>	(1 g ; 1,65 mol)	(0,86 g ; 1,65 mol)	3
<i>S-PESOS (1,40 méq/g) / S-PES (1,91 méq/g)</i>	(1 g ; 1,62 mol)	(0,84 g ; 1,62 mol)	4
<i>S-PESOS (0 méq/g) / S-PES (1,91 méq/g)</i>	(1 g ; 1,43 mol)	(0,74 g ; 1,43 mol)	5

5-2-2- Synthèse des membranes réticulées

Trois types de membranes réticulées ont été préparés, selon le même protocole de fabrication. La réticulation du PES sulfochloré a été réalisée dans le solvant diméthylacétamide [180-184] :

- Soit par le PES-NH₂, ce qui conduit à la préparation de la membrane polyéthersulfone sulfonamide polyéthersulfone sulfonée appelée CINH₂.

- Soit par le hexaméthylènediamine, ce qui conduit à la fabrication de la membrane polyéthersulfone hexaméthylènedisulfonamide sulfonée nommée HEXCI.
- Soit en ajoutant au PES sulfochloré, le PES-NH₂ et l'octylamine : on obtient dans ce cas la membrane polyéthersulfone octyldisulfonamide sulfonée appelée UDNHO.

Un pourcentage calculé (équivalent par unité structurale) de PES-NH₂, d'octylamine et d'hexaméthylènedimine a réagi avec les groupements -SO₂Cl du PES sulfochloré. Après coulage, évaporation et réticulation, les membranes ont été décollées des plaques téflon[®] par l'addition d'eau distillée.

Les groupements -SO₂Cl n'ayant pas réagi sont transformés en sulfonates (-SO₃H) par hydrolyse. Les membranes résultantes deviennent insolubles à 80 °C dans le solvant initial (diméthylacétamide), ce qui prouve que la réticulation a été bien réalisée. Les quantités de réactifs utilisées pour la synthèse sont indiquées dans le tableau 7. Les schémas réactionnels de synthèse des différentes membranes réticulées CINH₂, HEXCI et UDNHO sont présentés sur les figures 18, 19 et 20, respectivement.

Tableau 7 : Quantités utilisées de matières premières dans la synthèse des membranes réticulées.

<i>Membrane</i>	<i>CINH₂</i>	<i>HEXCI</i>	<i>UDNHO</i>
<i>S-PES (1,3 SO₂Cl par motif monomère)</i>	6,00 g ; 0,01 mol	7,00 g ; 0,012 mol	6,00 g ; 0,01 mol
<i>PES-NH₂ (1 NH₂ par motif monomère)</i>	0,95 g ; 0,002 mol	-	0,95 g ; 0,002 mol
<i>Hexaméthylènediamine</i>	-	0,14 g ; 0,001 mol	-
<i>N-Octylamine</i>	-	-	0,345 mL ; 0,002 mol
<i>Diméthylacétamide</i>	120 mL	120 mL	120 mL

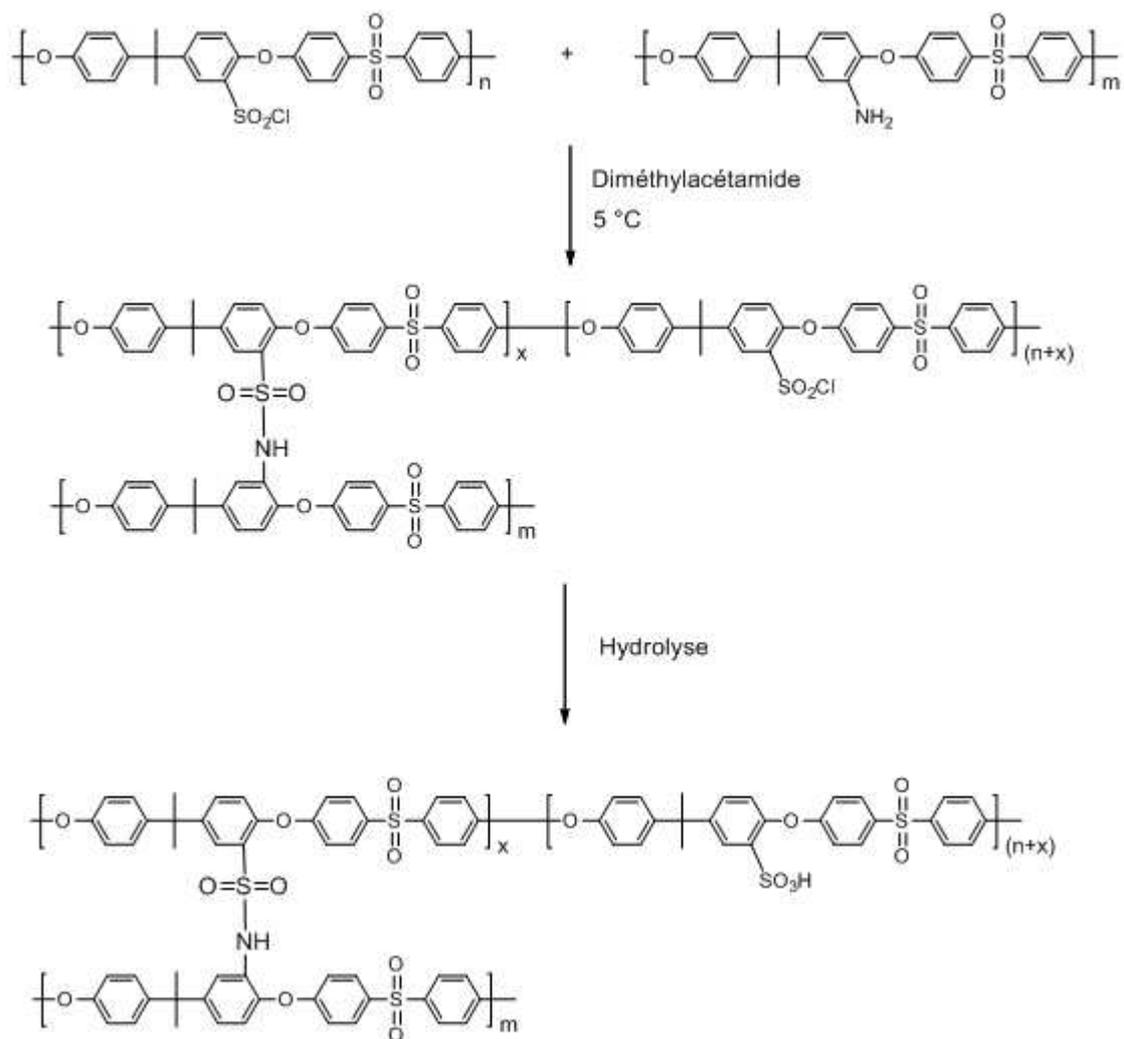


Figure 18 : Schéma réactionnel de synthèse de la membrane CINH₂.

La répartition des différentes fonctions sur la structure du PES des différentes membranes synthétisées est une répartition statistique et non pas une répartition sous forme de bloc (figures 18, 19 et 20).

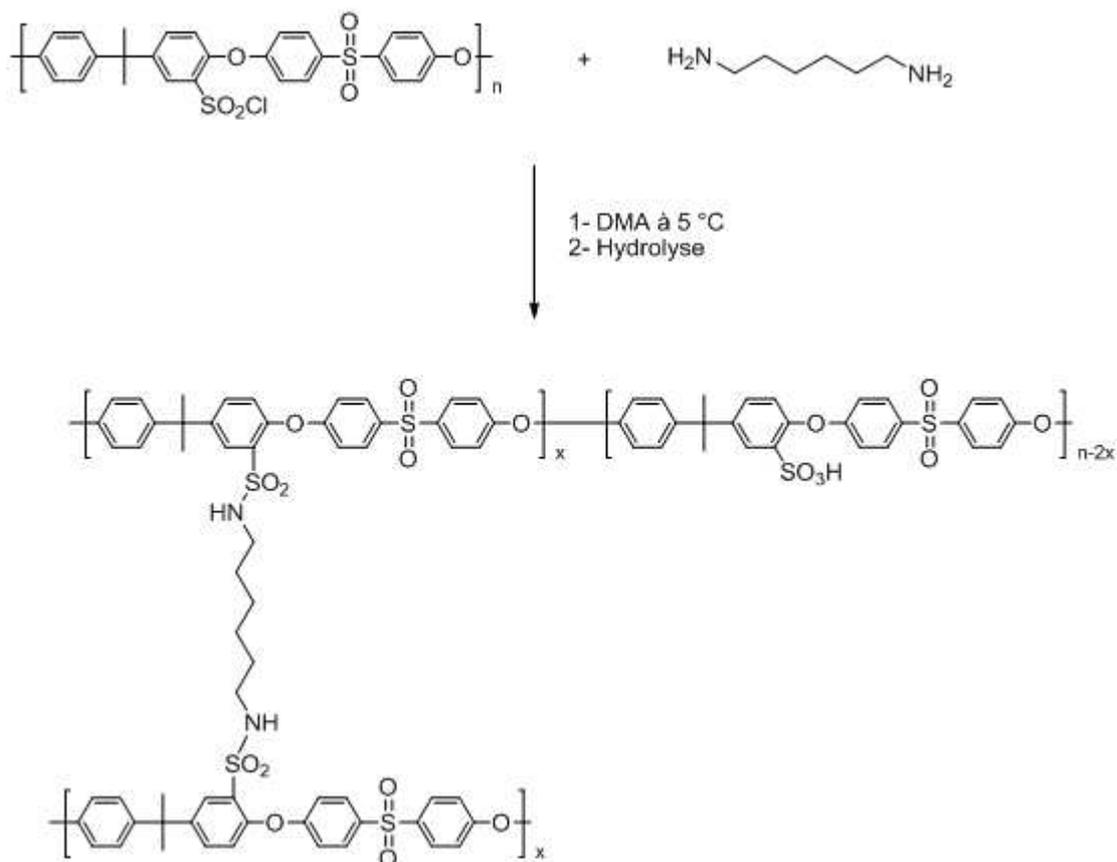


Figure 19 : Schéma réactionnel de synthèse du HEXCl.

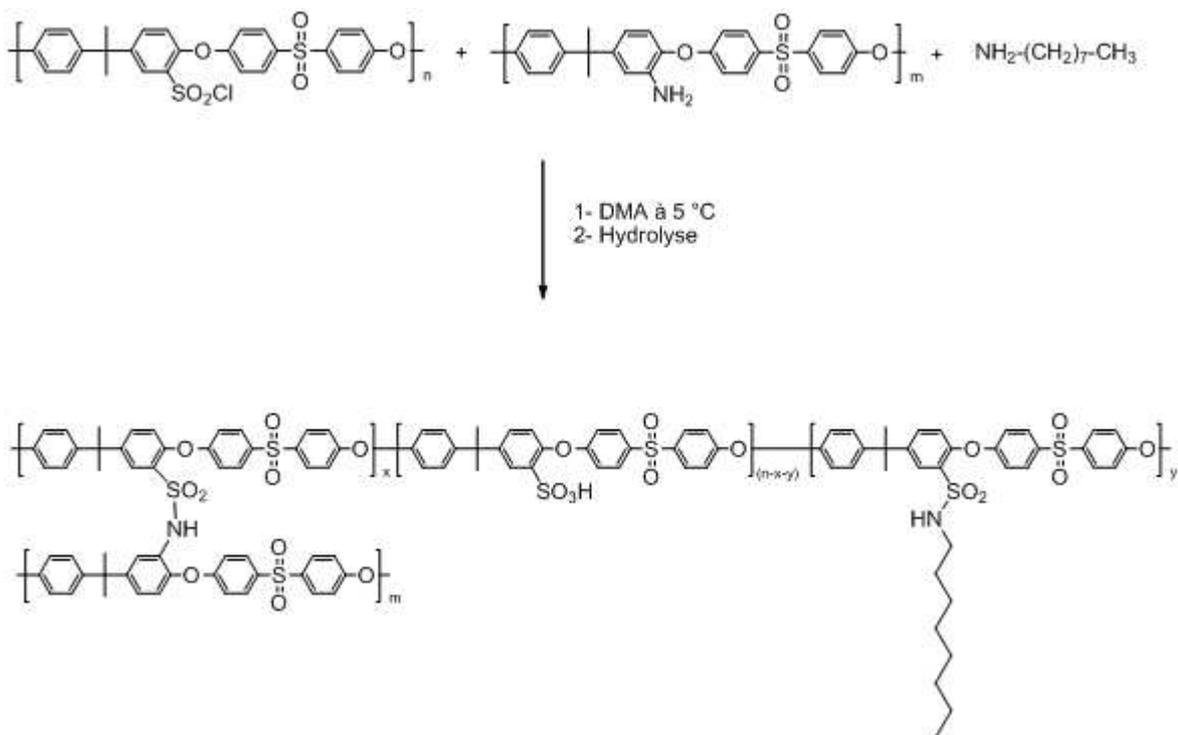


Figure 20 : Schéma réactionnel de synthèse du UDNHO.

Toutes les membranes préparées sont d'apparence homogène, transparente et l'épaisseur moyenne 120 μm . Elles ont subi le même protocole de lavage et de stockage. Une vingtaine de chaque membrane sous forme A4 S-PESOS, mixtes, HEXCl, CINH₂ et UDNHO ont été fabriquées. Une photo de la membrane CINH₂ est présentée sur la figure 21.



Figure 21 : Photo de la membrane CINH₂.

6- Conclusion

Plusieurs polymères protoniques sont obtenus par modification chimique du polyéthersulfone. Dans un premier temps nous avons procédé à la sulfonation du PES en polyéthersulfone sulfoné (S-PES). Dans un second temps, nous avons réalisé le greffage du S-PES à l'octylamine en utilisant différents taux de greffage. Les polymères obtenus ont été caractérisés en particulier par RMN. Nous avons ensuite synthétisé le polyéthersulfone aminé pour la fabrication de membranes réticulées. Trois types de membranes ont ainsi été préparés en utilisant comme agents réticulants l'hexaméthylène diamine ou le PES-aminé. Plusieurs lots de membranes de morphologie et épaisseur homogènes ont été obtenus par la méthode de coulée / évaporation. Les membranes seront caractérisées et testées dans des montages en pile à combustible.

Chapitre 4

Caractérisations physicochimiques et comportement en pile à combustible des membranes à base de polyéthersulfone

1- Introduction

Les membranes à base de polyéthersulfone sulfoné présentées au chapitre 3 ont fait l'objet de caractérisations physicochimiques. Leurs propriétés thermiques, mécaniques et électrochimiques ont été étudiées ainsi que leurs comportements en pile à combustible.

Dans un premier temps, nous présenterons les différentes caractérisations électrochimiques et thermiques des membranes greffées non réticulées, puis nous présenterons celles des membranes réticulées.

2- Propriétés des membranes greffées S-PESOS

Plusieurs polymères à base de polyéthersulfone sulfoné greffés à l'octylamine ont été préparés avec des taux de sulfonation variant de 0 à 1,91 méq/g. Les membranes S-PESOS obtenues ont été d'abord caractérisées par ATG, DSC, DMTA, puis des caractérisations électrochimiques et tests en pile ont été effectuées.

2-1- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les échantillons des différents polymères S-PESOS sont soumis à une montée en température de 7 °C/min sous une atmosphère inerte jusqu'à une température de 400 °C. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la figure 1. On constate que l'allure des courbes obtenues pour les membranes présentant différents taux de sulfonation est assez semblable. En particulier, tous les polymères sont stables jusqu'à environ 250 °C. Au-delà, on observe une perte de masse importante consécutive à une dégradation du polymère. Celle-ci résulte probablement de la réaction de désulfonation thermique du S-PESOS avec un dégagement de SO₂ et H₂O comme cela a été suggéré dans les travaux de Karlsson et Jannasch [117].

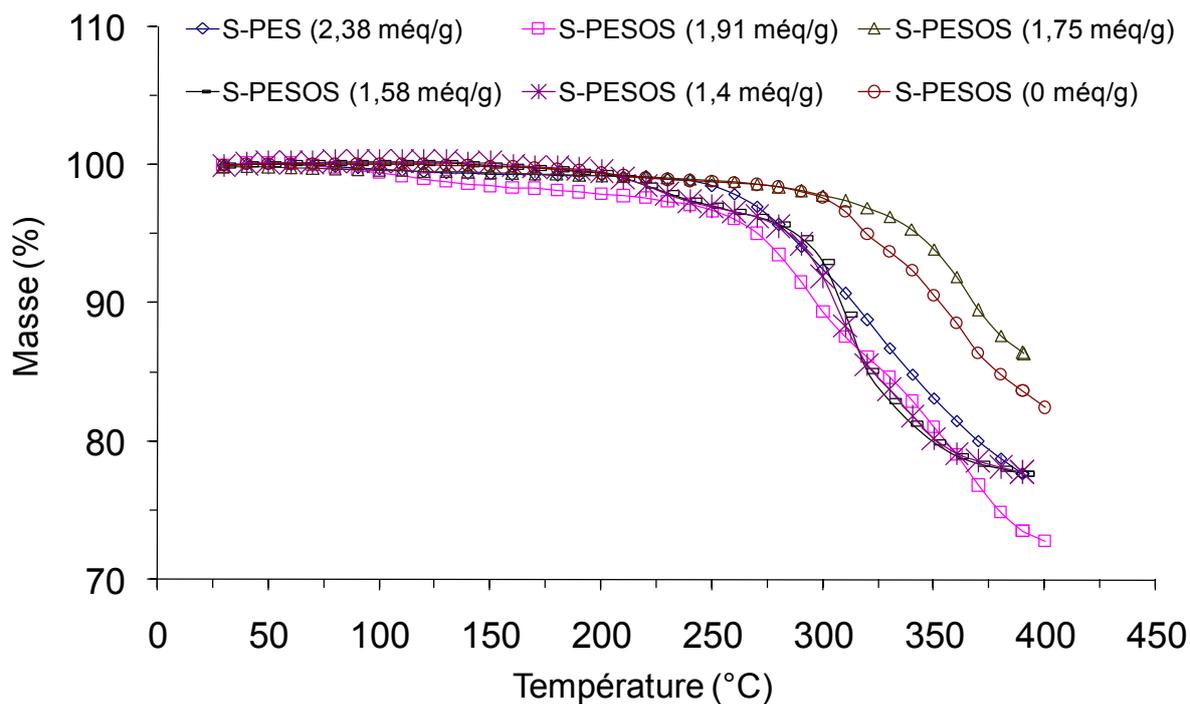


Figure 1 : Courbes ATG des différentes membranes S-PESOS.

La comparaison entre les thermogrammes de S-PES (2,38 méq/g) et tous les S-PESOS synthétisés ne montre pas de différences dans le domaine de température des applications des piles à combustible. Par contre, la décomposition du S-PES acide (2,38 méq/g) commence à une température plus basse voisine de 250 °C alors que la dégradation des groupements sulfonamides de S-PESOS (0 méq/g) se produit plutôt vers 300 °C. Par conséquent, il semble que les groupements sulfonates se décomposent plus rapidement que les groupements sulfonamides. Pour les polymères S-PESOS (1,91 ; 1,4 et 0 méq/g), les deux étapes de dégradation des groupements sulfonamides et sulfonates peuvent être observées sur la figure 2.

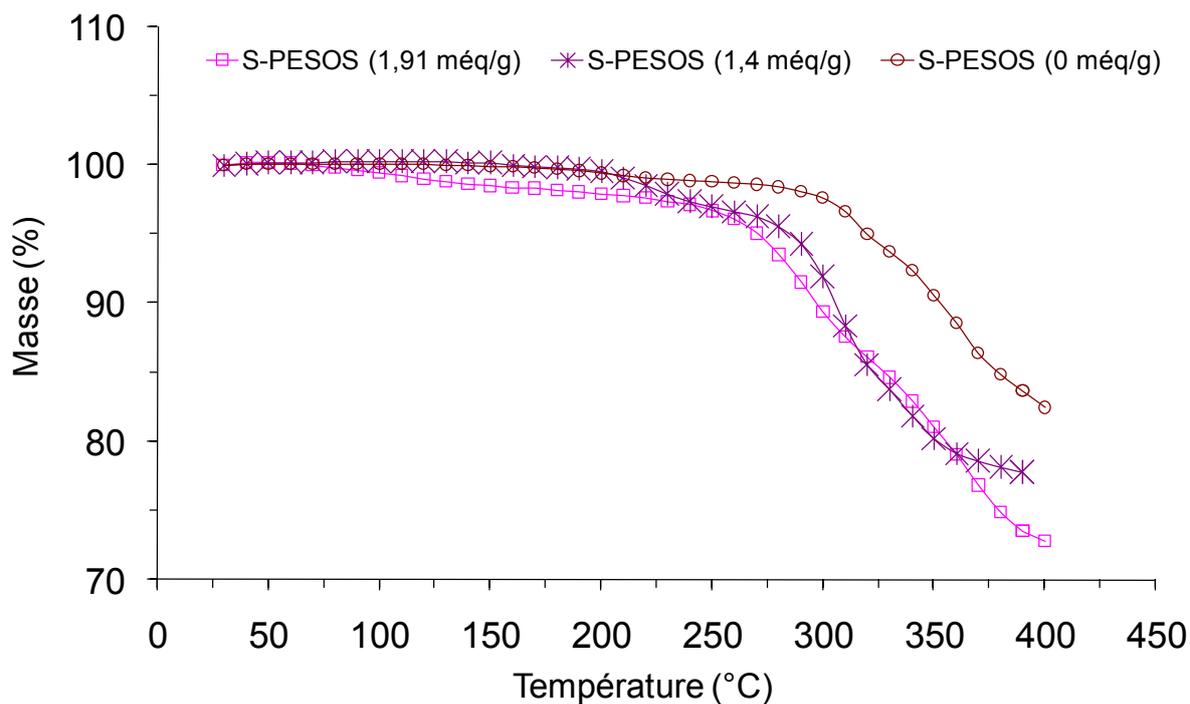


Figure 2 : Courbes ATG des S-PESOS (1,91 ; 1,4 et 0 méq/g).

2-2- Analyse calorimétrique différentielle

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle des S-PESOS et S-PES sont présentés à la figure 3. Cette analyse permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des différents polymères synthétisés.

On constate que le polymère non greffé, S-PES (2,38 méq/g), a une température de transition vitreuse voisine de 172 °C alors que la température de transition vitreuse des polymères greffés S-PESOS est décalée vers des valeurs plus basses. De plus, on remarque que la température de transition vitreuse de ces polymères diminue lorsque le taux de greffage augmente, c'est-à-dire lorsque le taux de sulfonation diminue. Le polymère greffé à 100 % a une température de transition vitreuse égale à 92 °C. Ces résultats seront confirmés par l'analyse thermomécanique et dynamique (figure 4).

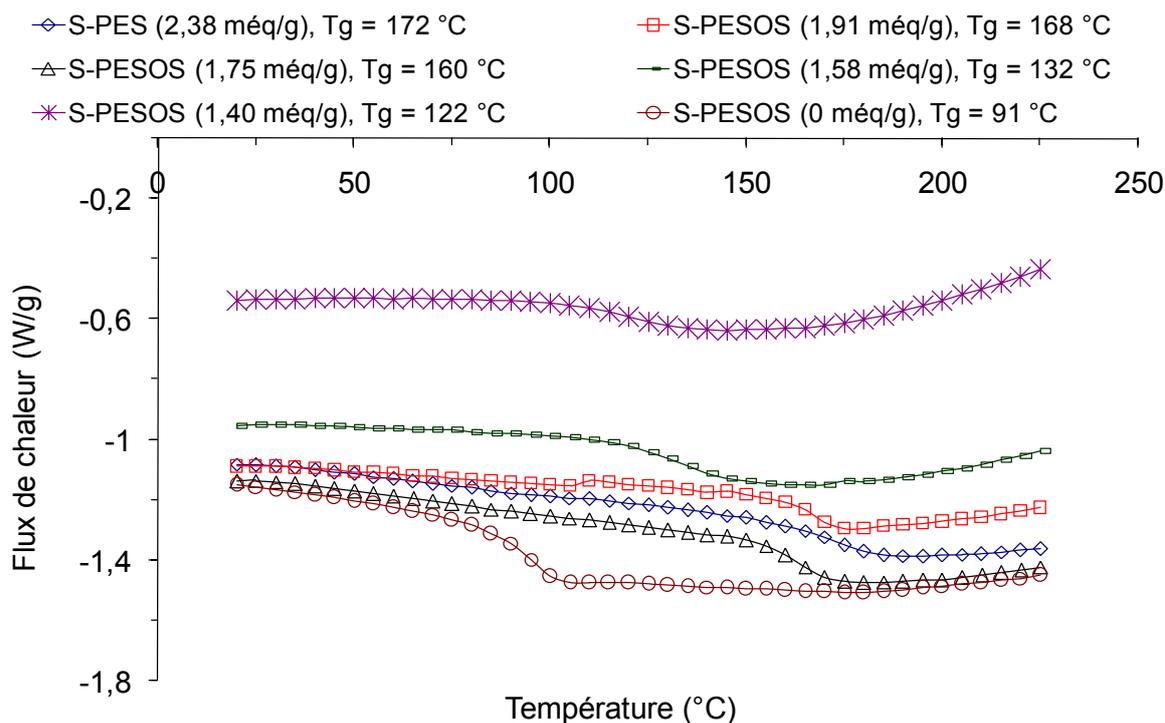


Figure 3 : Courbes DSC des différentes membranes S-PESOS.

2-3- Analyse thermomécanique et dynamique (DMTA)

Pour prévoir la résistance des membranes fabriquées, lors du fonctionnement en pile à combustible, il est important de les caractériser en DMTA. Cette analyse permet d'accéder à la variation du module de conservation E' en fonction de la température ainsi qu'à la température de transition vitreuse (T_g) de la membrane. Elle donne donc des informations concernant l'élasticité des membranes.

Les essais sont réalisés sur la membrane S-PES (2,38 méq/g) non greffée et les différentes membranes S-PESOS préparées d'épaisseur 120 μm . La figure 4 montre l'évolution du module de conservation en fonction de la température. Au dessous de la température de transition vitreuse T_g , les modules de conservation restent constants vers 2000 MPa. Le passage par la température de transition vitreuse se traduit par une baisse du module de conservation. La position exacte de la T_g est déterminée par la position du maximum de la tangente δ .

Par ailleurs on constate que la membrane non greffée S-PES (2,38 méq/g) et les membranes partiellement greffées S-PESOS (1,91 et 1,75 méq/g) ont des valeurs de températures de transition vitreuse très proches. Alors que la membrane à 100 % greffée a une

température de transition vitreuse mal définie et se situe dans une zone proche de celle des températures de transition vitreuse des polymères moyennement greffés environ (100 °C).

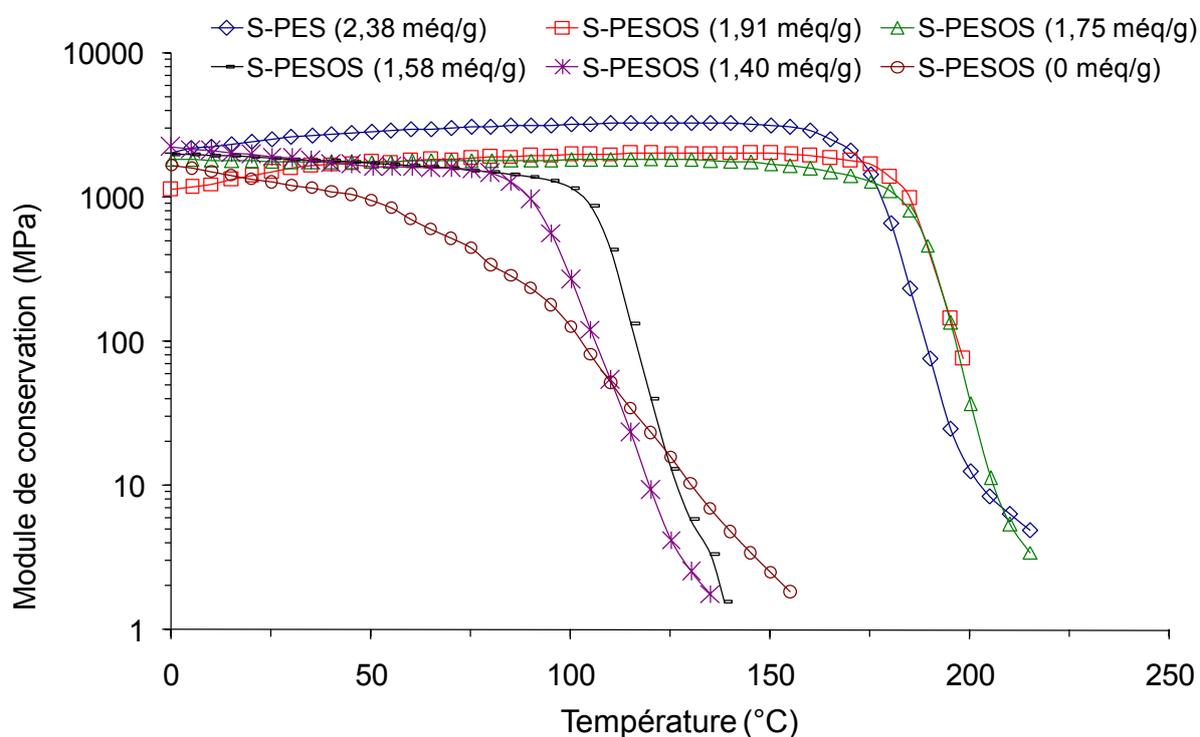


Figure 4 : Courbes DMTA des différentes S-PESOS.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DSC. Une comparaison entre les résultats des températures de transition vitreuse mesurées par DSC et DMTA est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1: Comparaison des températures de transition vitreuse mesurées par DSC et DMTA.

Analyse	S-PES (2,38 méq/g)	S-PESOS (1,91 méq/g)	S-PESOS (1,75 méq/g)	S-PESOS (1,58 méq/g)	S-PESOS (1,40 méq/g)	S-PESOS (0 méq/g)
DSC	172 °C	168 °C	160 °C	132 °C	122 °C	92 °C
DMTA	175 °C	162 °C	165 °C	125 °C	110 °C	95 °C

2-4- Taux de gonflement

Les mesures des taux de gonflement (η) sont réalisées avec des membranes sous leur forme acide. Elles sont basées sur la mesure de la masse de l'échantillon de membrane à l'état sec et hydraté. Le taux de gonflement est exprimé en pourcentage.

La figure 5 présente les valeurs des taux de gonflement des membranes S-PESOS greffées. On remarque que ces valeurs sont inférieures à celles du S-PES (2,38 méq/g) (175 %). Par conséquent, le greffage d'octylamine diminue le caractère hydrophile des membranes. Les membranes S-PESOS (1,4 et 1,58 méq/g) présentent des taux de gonflement 31 et 39 %, respectivement. On remarque que ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celle de la membrane Nafion[®] commerciale (32 %) obtenue dans les mêmes conditions de mesure.

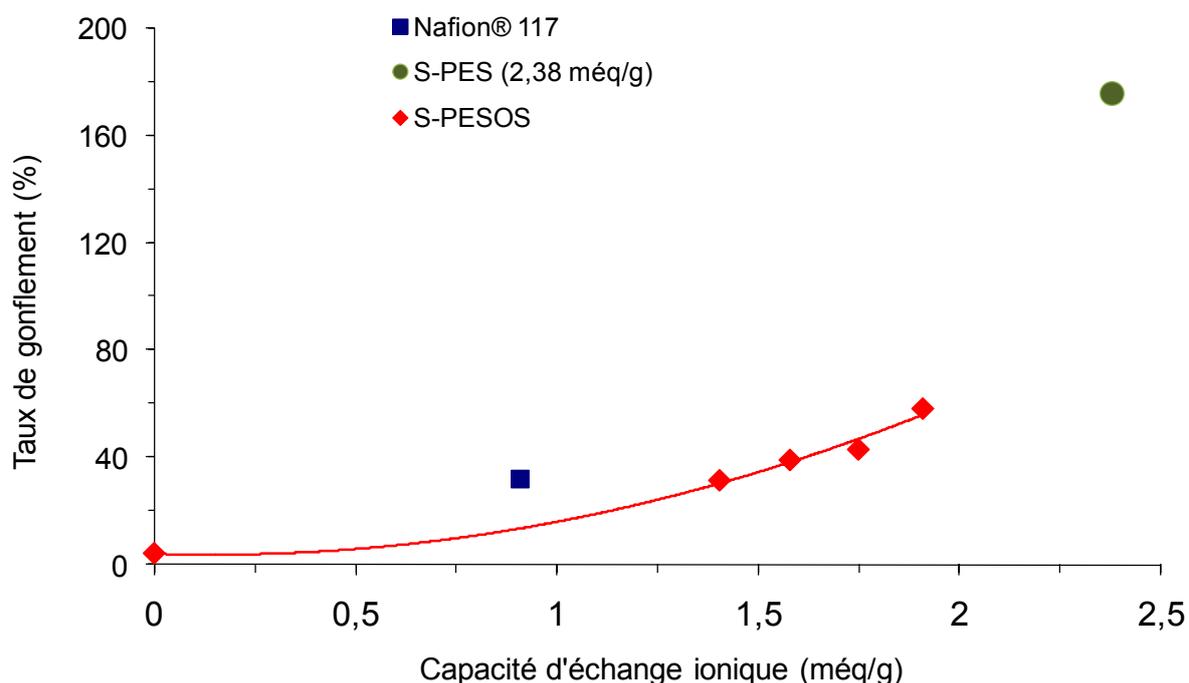


Figure 5 : Taux de gonflement des différentes membranes S-PESOS.

On peut signaler que la teneur en eau de la membrane, ou encore son gonflement, influe sur la conduction protonique. Elle intervient au niveau de la vitesse d'échange de protons entre les sites accepteurs. La capacité des membranes à gonfler au contact de l'eau est donc un paramètre fondamental pour leur utilisation comme membranes en PEMFC. Si le taux de gonflement est trop faible, elle induit une conduction protonique insuffisante. Trop élevée, elle soumet la membrane à des tensions mécaniques trop importantes lors des cycles gonflement - dégonflement qui surviennent pendant le fonctionnement de la pile.

2-5- Conductivité ionique

Les mesures de conductivité ionique à température ambiante des différentes membranes synthétisées S-PESOS sont réalisées dans des solutions de H_2SO_4 (1 M). Deux mesures sont effectuées pour chaque échantillon. Les résultats sont donnés sur le graphique 6 en fonction du degré de sulfonation.

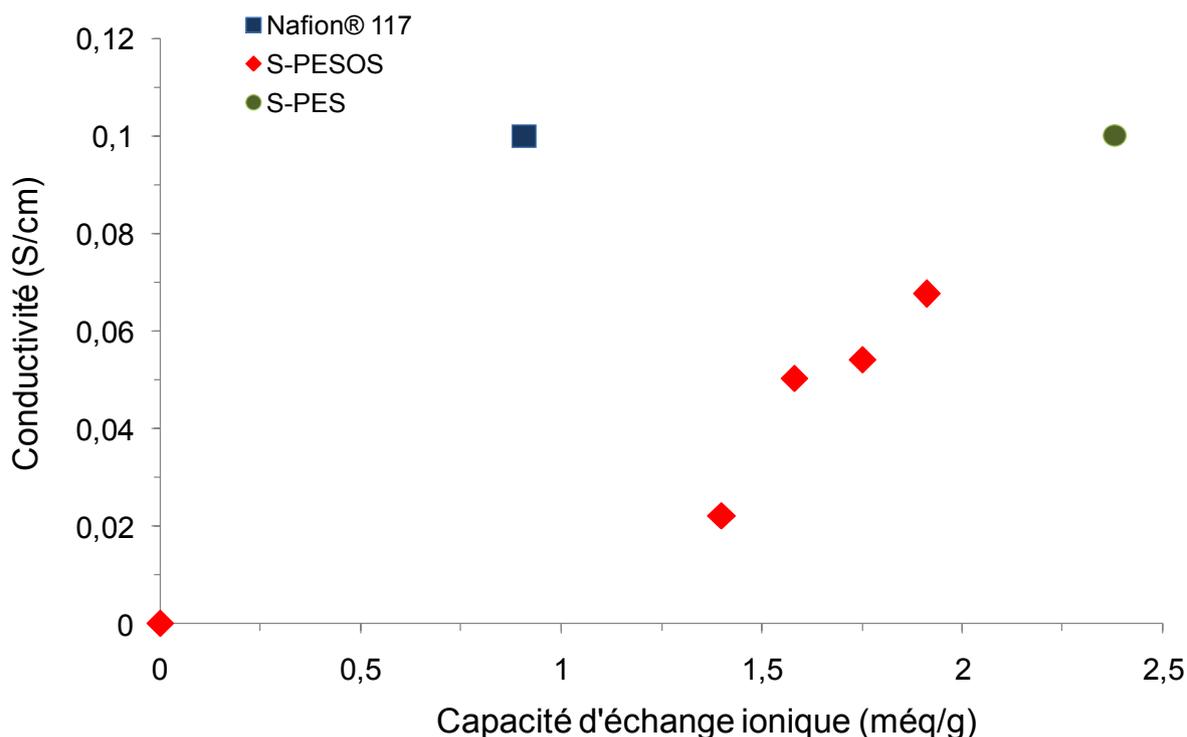


Figure 6 : Conductivité des membranes S-PESOS en fonction du degré de sulfonation.

On constate, comme attendu, que la conductivité des membranes S-PESOS diminue lorsque le taux de greffage d'octylamine augmente, celui-ci variant en sens inverse du degré de sulfonation. Les valeurs de la conductivité des différentes membranes S-PESOS sont inférieures à celle de la membrane Nafion®. La membrane S-PES (2,38 még/g) non greffée présente une conductivité de 0,1 S/cm qui est du même ordre de grandeur de la membrane Nafion®, dans les mêmes conditions de mesure.

2-6- Nombre de transport

Les nombres de transport du proton dans les différentes membranes S-PESOS fabriquées sont mesurés à température ambiante par dosage acide base. Ils sont déterminés par la méthode de Hittorf. Les valeurs obtenues sont comprises entre 0,9 et 1 (Tableau 2). Ainsi, on peut considérer que la membrane est sélective par rapport à H^+ puisque la conduction ionique est assurée quantitativement par les ions H^+ .

Tableau 2 : Nombre de transport des différentes membranes S-PESOS.

<i>Membrane</i>	<i>Intensité de courant (mA)</i>	<i>t⁺ cathodique</i>	<i>t⁺ anodique</i>
S-PES (2,38 méq/g)	100	0,99	0,98
	70	0,99	0,99
	40	0,99	0,98
S-PESOS (1,91 méq/g)	100	0,98	0,98
	70	0,99	0,99
	40	0,99	0,99
S-PESOS (1,75 méq/g)	100	0,98	0,97
	70	0,96	0,92
	40	0,99	0,99
S-PESOS (1,58 méq/g)	100	0,99	0,97
	70	0,99	0,97
	40	0,99	0,99
S-PESOS (1,40 méq/g)	100	0,99	0,98
	70	0,99	0,99
	40	0,99	0,98

2-7- Performances en PEMFC

La réalisation des assemblages Electrode Membrane Electrode (AEME) est l'un des points cruciaux du bon fonctionnement d'une pile à combustible. Les électrodes Paxitech[®] commerciales sont plaquées de part et d'autre de la membrane. On utilise quelques gouttes de silice dans l'acide sulfurique (1 M) comme solution interfaciale qui est étalée sur la surface active des électrodes. Pour tester les assemblages réalisés, deux cellules de piles à

combustible à membrane échangeuse de proton sont utilisées. La première est une cellule TDM[®] de 10 cm² et la deuxième est une cellule Paxitech[®] de 25 cm².

Les courbes de polarisation et densité de puissance des montages en piles réalisés avec les différentes membranes sont données dans la figure 7. On constate que le potentiel en circuit ouvert pour tous les assemblages réalisés est de l'ordre de 1 V. A fort courant le potentiel chute plus au moins vite selon les montages. Les performances électrochimiques de la membrane S-PESOS (1,91 méq/g) en pile sont similaires à celles de la membrane commerciale Nafion[®] 117 (H⁺). La membrane S-PESOS (1,75 méq/g) présente des performances inférieures à celles du Nafion[®], ce qui s'explique par la baisse de conductivité après greffage d'octylamine.

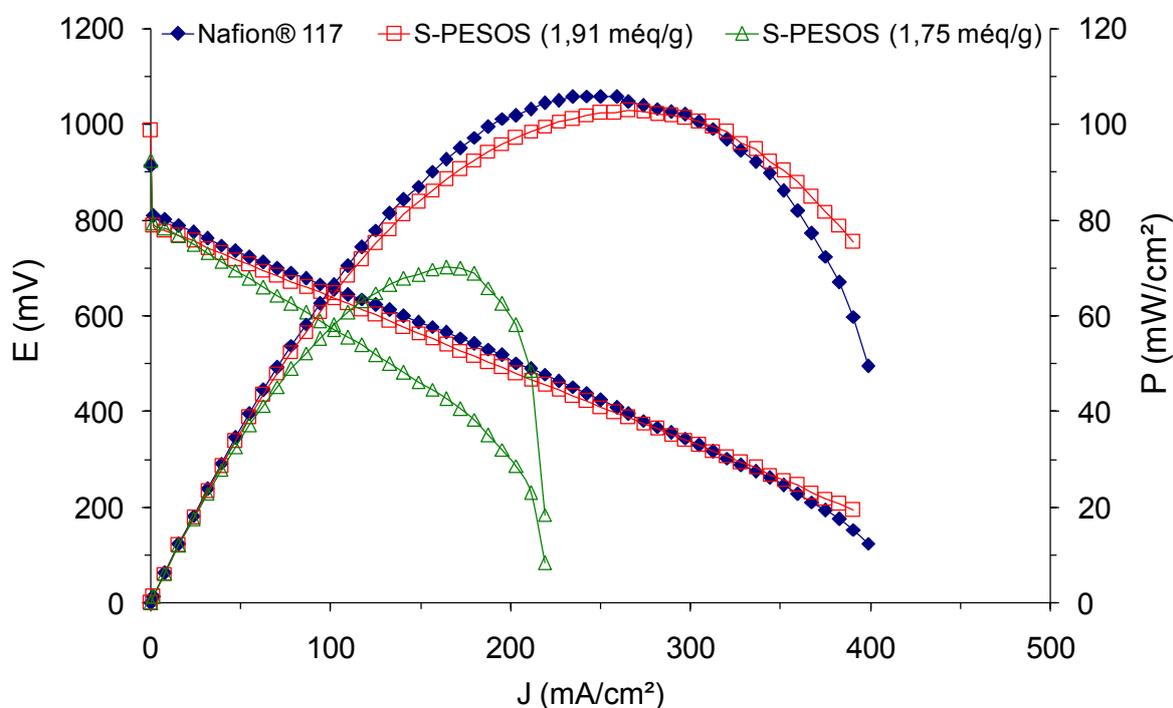


Figure 7 : Comparaison des courbes de polarisation et densité de puissance des membranes S-PESOS, Paxitech[®] H₂/O₂, S = 64 cm², T = 25 °C, d (H₂) = 324 mL/min, d (O₂) = 517 mL/min, P (H₂) = P (O₂) = 1 atm.

La densité de puissance maximale de la membrane S-PESOS 1,91 méq/g est très bonne et se situe vers 105 mW/cm² à 265 mA/cm², ce qui est du même ordre de grandeur que la membrane Nafion[®] 117 (127 mW/cm² à 370 mA/cm²). Par contre, la densité de puissance de la membrane S-PESOS (1,75 méq/g) est inférieure à celle de la membrane référence et se situe vers 70 mW/cm² à 164 mA/cm². Ceci est expliqué par la baisse de conductivité et du taux de sulfonation.

La membrane non greffée S-PES (2,38 méq/g) n'est pas utilisable en PEMFC car elle présente un caractère cassant à l'état sec et un taux de gonflement en eau trop élevé à température ambiante. Par contre, la membrane S-PESOS (1,91 méq/g), plus souple et moins sensible au gonflement en eau, présente des performances similaires à celles avec la membrane Nafion[®] en PEMFC à température ambiante, on s'attend néanmoins à de mauvaises performances à haute température (80 °C), du fait de son taux de gonflement en eau élevée et du fait qu'elle soit abimée après utilisation en PEMFC.

3- Propriétés des membranes mixtes à base de S-PES (1,91 méq/g) et S-PESOS

Des membranes mixtes ont été préparées à partir de deux polymères : S-PES et S-PESOS. L'analogie structurale de ces deux polymères permet de préparer des membranes avec des propriétés bien ciblées sur le plan de la stabilité physique, de la conductivité, etc.

3-1- Propriétés des membranes mixtes

Les membranes mixtes préparées ont fait l'objet de plusieurs caractérisations physicochimiques. Leurs propriétés mécaniques et électrochimiques sont étudiées ainsi que leurs comportements en piles à combustible.

3-1-1- Analyse calorimétrique différentielle

Pour avoir une idée de la compatibilité entre les deux polymères synthétisés S-PES (1,91 méq/g) et S-PESOS, utilisés pour la fabrication des membranes mixtes, une étude est réalisée par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les résultats sont présentés sur la figure 8. La S-PES (1,91 méq/g) non greffée présente une température de transition vitreuse de 197 °C qui est supérieure à celle du Nafion[®] [24]. La température de transition vitreuse des différentes membranes mélanges est déplacée vers des températures plus faibles jusqu'à 151 °C pour le S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,4 méq/g). Un tel comportement est caractéristique d'une plastification, due à la présence de la S-PESOS dans la matrice du polymère. La courbe 8 indique également une excellente affinité entre la S-PES et la S-PESOS lorsque cette dernière est suffisamment sulfonée. Un manque d'affinité entre les deux polymères se manifeste par l'apparition de deux températures de transition vitreuse distinctes, $T_{g1} = 149$ °C et $T_{g2} = 172$ °C, lorsque la S-PESOS présente une capacité d'échange ionique

nulle. La présence d'une seule Tg pour les membranes mixtes à base de S-PES et S-PESOS, suffisamment sulfonée témoigne d'une bonne miscibilité entre les deux polymères.

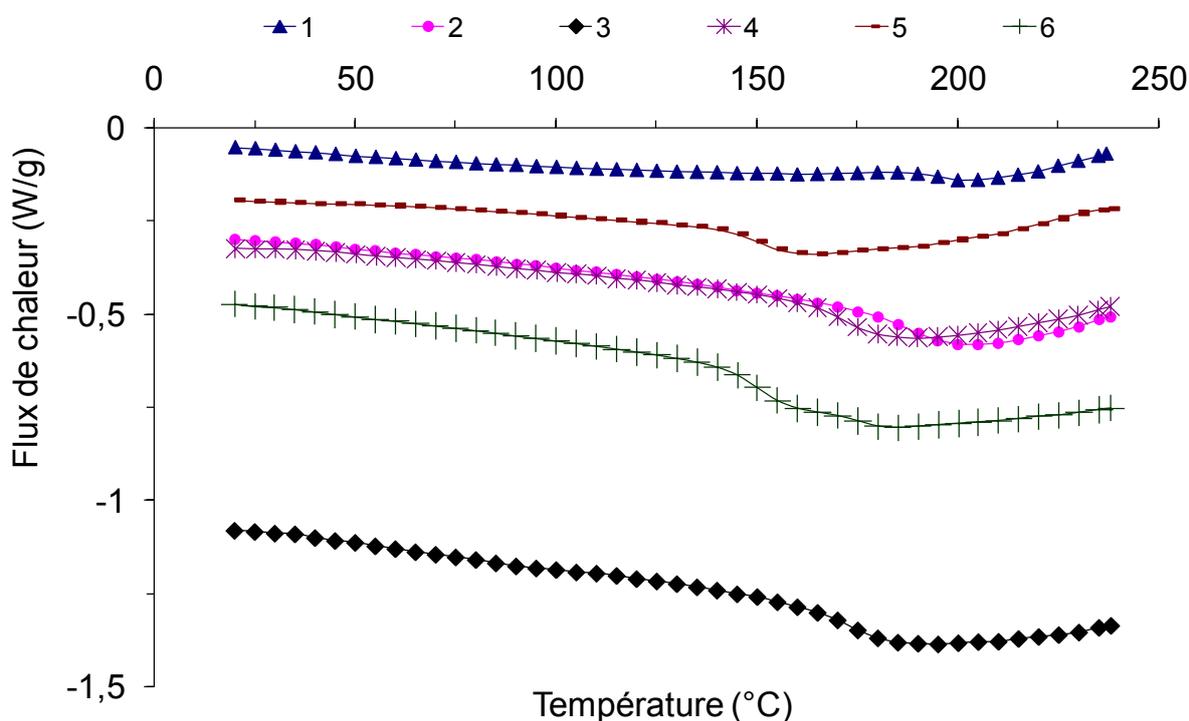


Figure 8 : Analyse calorimétrique différentielle des différentes membranes mixtes, **1-** S-PES (1,91 méq/g), Tg = 197 °C. **2-** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,91 méq/g), Tg = 186 °C. **3-** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,75 méq/g), Tg = 172 °C. **4-** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,58 méq/g), Tg = 168 °C. **5-** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,40 méq/g), Tg = 151 °C. **6 -** S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (0 méq/g), Tg1; Tg2 = 149 ; 172 °C.

3-1-2- Taux de gonflement

L'absorption en eau est présentée dans le tableau 3. Le taux de gonflement de la membrane S-PES (1,91 méq/g) non greffée est de 118 %, tandis que celui de la matrice mixte S-PES / S-PESOS, avec le même taux de sulfonation, a baissé jusqu'à 63 %. Cette diminution du caractère hydrophile est très importante pour la stabilité des membranes. La membrane mixte S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (0 méq/g) présente un taux de gonflement en eau proche de zéro. Ceci s'explique par le caractère lipophile du S-PESOS compte-tenu de la disparition de tous les groupements sulfoniques libres dans ce polymère. Par contre lorsque le polymère S-PESOS est partiellement sulfoné avec un taux de sulfonation supérieur ou égal à 1,4 méq/g, les membranes mixtes voient leur absorption d'eau augmenter jusqu'à 63 %. Ainsi, tout en présentant un certain caractère hydrophile, ces membranes sont stables dans l'eau et restent insolubles.

Tableau 3 : Taux de gonflement des membranes mixtes S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS.

	Taux de gonflement	Capacité d'échange ionique
S-PES (1,91 méq/g)	118,03 %	1,91 méq/g
S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,91 méq/g)	63,48 %	1,91 méq/g
S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,75 méq/g)	61,00 %	1,83 méq/g
S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,58 méq/g)	50,15 %	1,74 méq/g
S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,40 méq/g)	45,98 %	1,65 méq/g
S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (0 méq/g)	1,90 %	0,95 méq/g
Nafion [®] 117 (H ⁺)	32,00 %	0,9 méq/g

3-1-3- Conductivité ionique

La mesure de la conductivité ionique est faite sur des membranes ayant été immergées au préalable dans des solutions d'acide sulfurique 1 M pendant 72 heures. Les résultats sont présentés dans la figure 9.

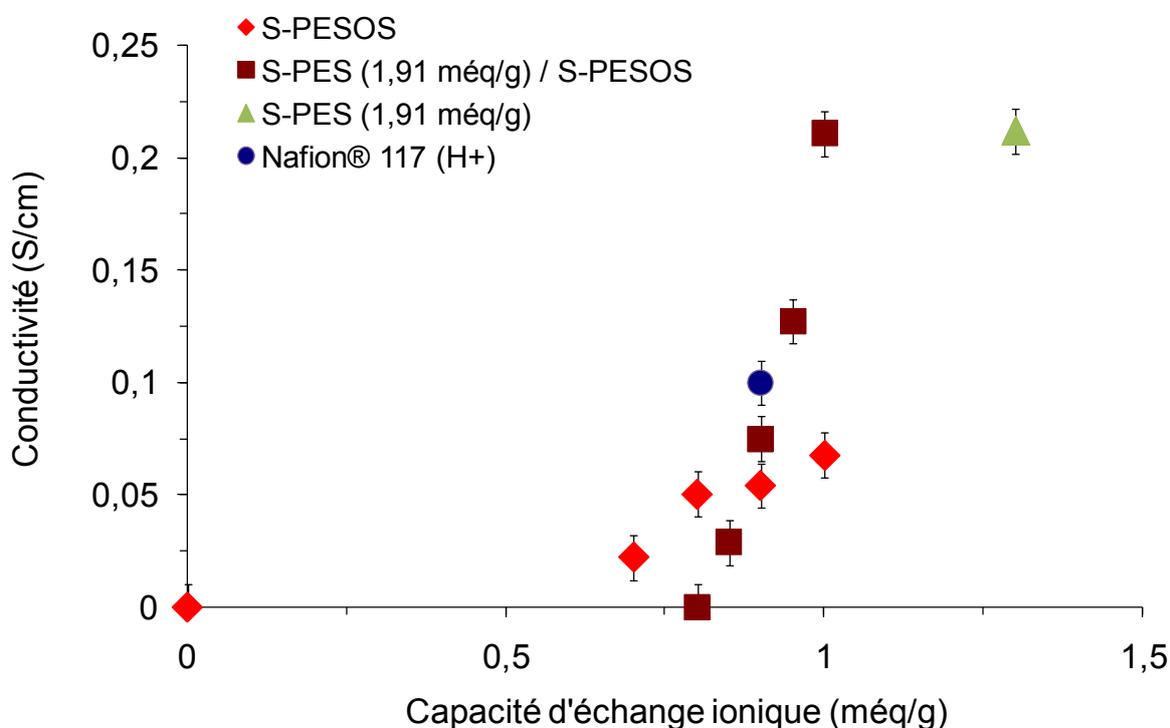


Figure 9 : Conductivité ionique des membranes à base de S-PES et S-PESOS.

Il est pertinent de faire une comparaison entre les conductivités des membranes présentant un même taux de sulfonation. On trouve que la membrane mixte S-PES / S-PESOS (1,91 méq/g) présente une conductivité ionique de 0,2 S/cm. Sa conductivité est proche de la conductivité de la membrane S-PES (1,91 méq/g) et trois fois plus élevée que la conductivité ionique de la membrane S-PESOS (1,91 méq/g).

D'une manière générale, on remarque que lorsque le taux de sulfonation dépasse 1,58 méq/g, les membranes mixtes donnent de meilleures conductivités que les membranes greffées S-PESOS. Les valeurs enregistrées sont du même ordre de grandeur que celle de la membrane Nafion[®].

3-2- Performances en PEMFC

Les performances en pile à combustible type PEMFC des différentes membranes mixtes sont représentées sur les figures 9 et 10 qui donnent respectivement les courbes de polarisation et de densité de puissance correspondantes. On présente sur les mêmes figures les courbes obtenues avec la membrane Nafion[®] 117 (H⁺).

On constate que le potentiel en circuit ouvert des assemblages électrode/membrane/électrode (AEME) réalisés avec les différentes membranes mixtes S-PES et S-PESOS sont de l'ordre de 0,9 à 1 V. C'est une valeur très proche de celle obtenue dans les mêmes conditions avec la membrane Nafion[®] 117 commerciale. Les courbes de polarisation sont également très proches de celles du Nafion[®] 117 (H⁺). On constate toutefois que la membrane mixte S-PES / S-PESOS dont le taux de sulfonation global est de 1,91 méq/g donne des performances légèrement supérieures à celle de la membrane Nafion[®].

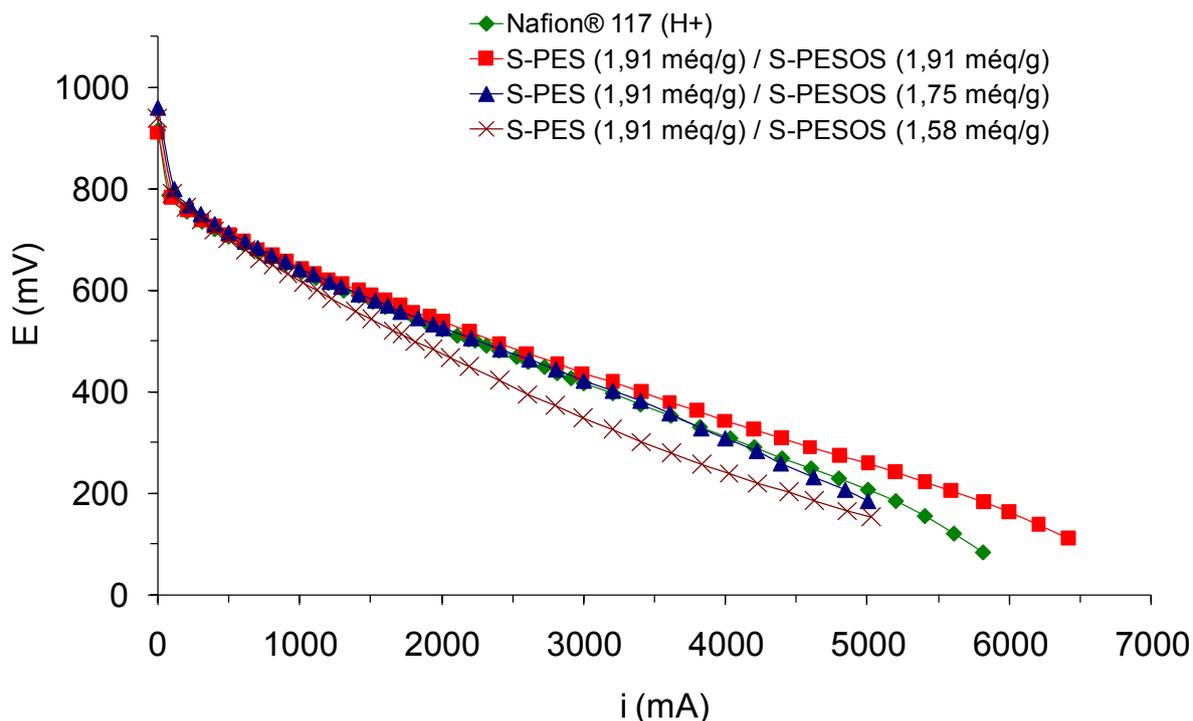


Figure 10 : Courbes de polarisation des différentes membranes non réticulées. Cellule TDM[®], $S = 10 \text{ cm}^2$, $T = 25 \text{ °C}$, $d(\text{H}_2) = 40 \text{ mL/min}$, $d(\text{O}_2) = 100 \text{ mL/min}$, $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.

La puissance maximale obtenue à température ambiante à partir de l'AEME avec la membrane mixte S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (1,91 méq/g) est d'environ 137 mW/cm^2 pour une densité de courant de 400 mA/cm^2 . Elle est très proche de la densité de puissance maximale observée avec la membrane Nafion qui de l'ordre de 130 mW/cm^2 à 340 mA/cm^2 . Lorsque le taux de groupements sulfoniques diminue dans les membranes mixtes, les valeurs maximales des densités de puissance subissent une chute.

Les applications de ces membranes peuvent être élargies à d'autres domaines. Des essais en électrodialyse des membranes élaborées sont en cours. Les résultats préliminaires semblent prometteurs.

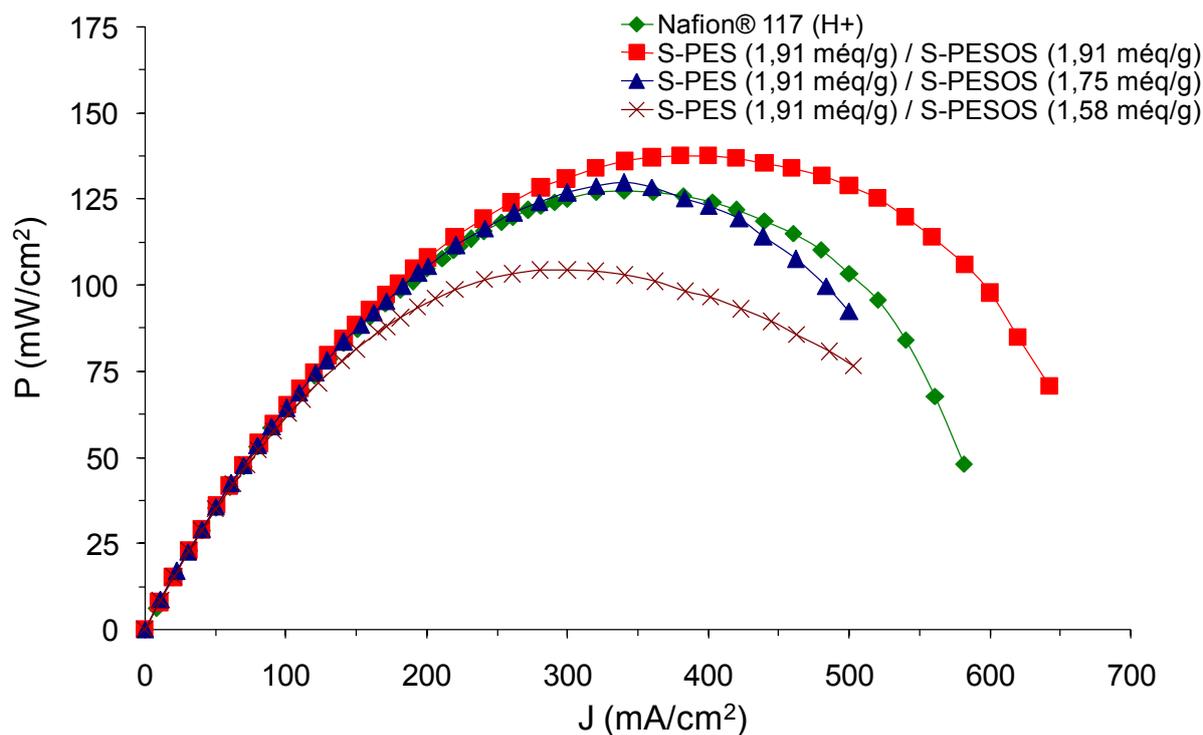


Figure 11 : Densité de puissance des différentes membranes mélanges. Cellule TDM[®], S = 10 cm², T = 25 °C, d (H₂) = 40 mL/min, d (O₂) = 100 mL/min, P (H₂) = P (O₂) = 1 atm.

4- Membranes réticulées

Les membranes réticulées, présentées au chapitre 3, ont fait l'objet de plusieurs caractérisations physicochimiques. Leurs propriétés mécaniques et électrochimiques sont étudiées ainsi que leurs comportements en piles à combustible type PEMFC.

4-1- Propriétés des membranes réticulées

4-1-1- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des différentes membranes réticulées est présentée dans la figure 11. On remarque que les courbes obtenues pour les différentes membranes présentent la même allure avec un palier jusqu'à 200 °C, ce qui dénote une bonne stabilité thermique. Une légère perte de masse apparaît vers 100 °C qui peut s'expliquer par une perte d'eau. Au-delà de 250°C, une perte de masse importante est observée qui pourrait être due à la dégradation des membranes.

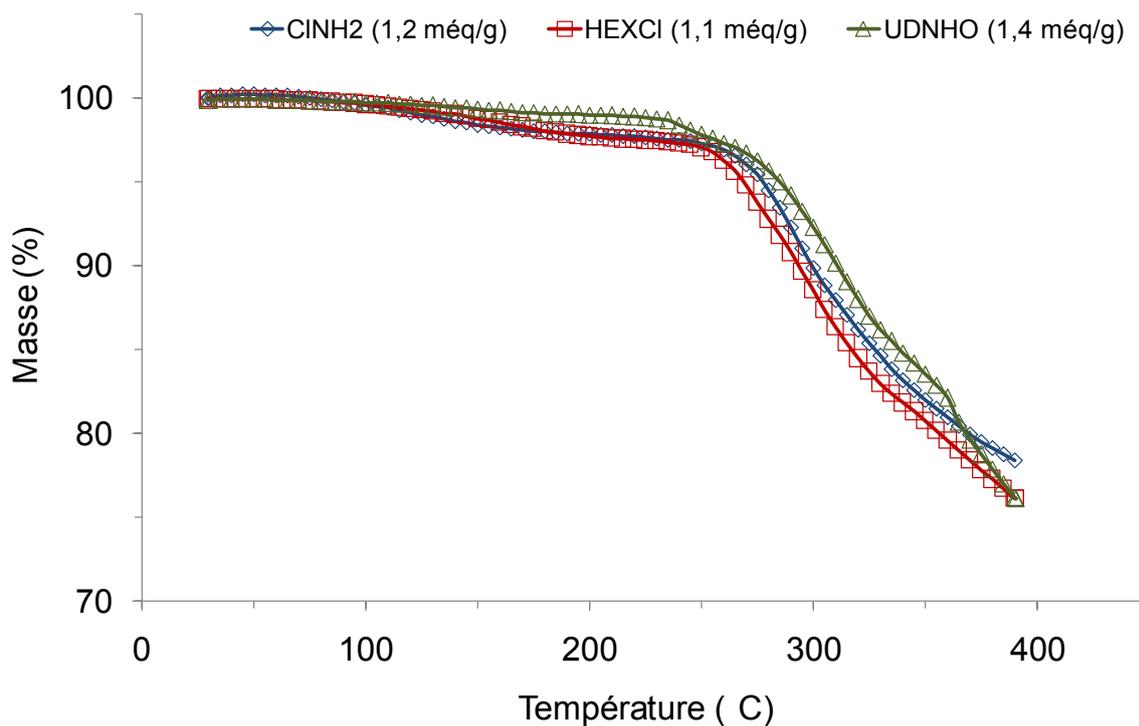


Figure 12 : Analyse thermogravimétrique des différentes membranes réticulées synthétisées.

4-1-2- Analyse calorimétrique différentielle

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle de la PES, PES-NO₂, PES-NH₂ et les polymères réticulés (CINH₂, HEXCl, UDNHO) sont présentés à la figure 12. Les courbes enregistrées montrent une zone de transition vitreuse nette. On constate que le PES, polymère de départ, présente une température de transition vitreuse (T_g) à 187 °C. Pour les autres polymères, en particulier les polymères réticulés dérivant du PES sulfochloré, on constate une légère augmentation de la température de transition vitreuse. Celle-ci se situe entre 200 et 220 °C. Il est à noter que ces polymères réticulés donnent une transition vitreuse unique, ce qui témoigne de l'efficacité du procédé de réticulation.

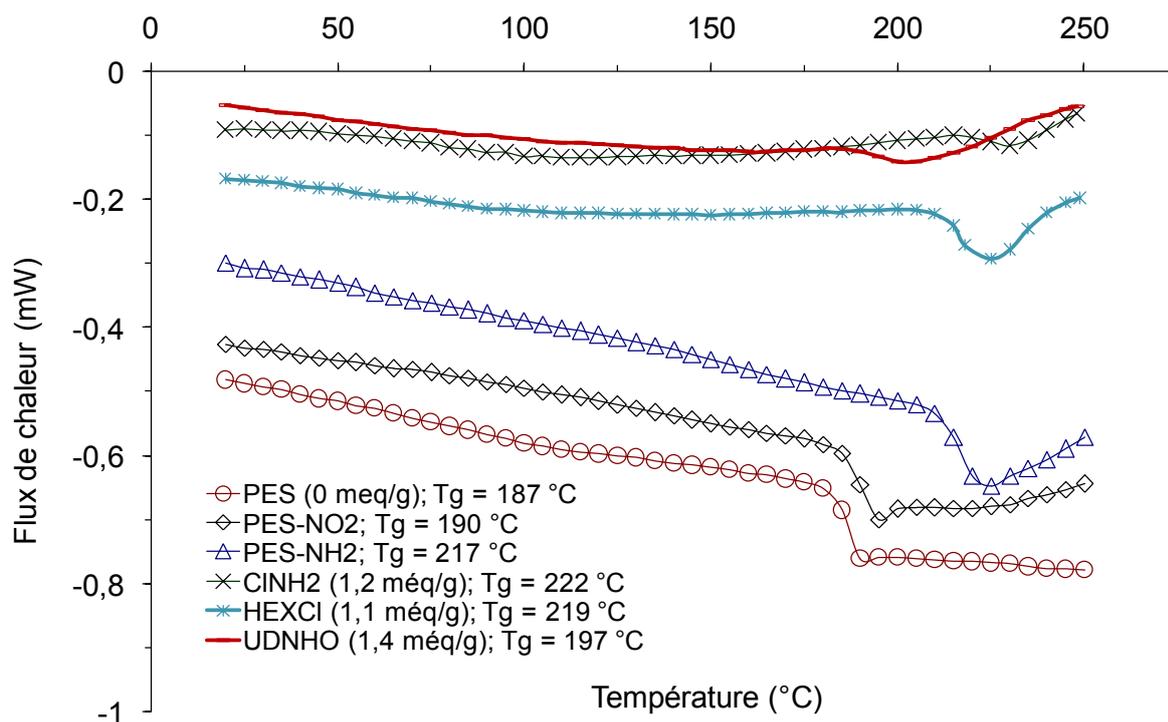


Figure 13 : Analyse calorimétrique différentielle des différents polymères synthétisés.

4-1-3- Taux de gonflement

Le tableau 4 donne le taux de gonflement en eau des membranes réticulées, CINH₂, HEXCl et UDNHO (1 H⁺ par motif monomère). Les valeurs trouvées varient entre 33 et 55 %. Elles sont supérieures ou égales à celle de la membrane Nafion commerciale (32 %). C'est la membrane CINH₂ qui donne la valeur la plus proche du Nafion[®]. Dans tous les cas, les taux de gonflement obtenus sont largement inférieurs à celui de la membrane S-PES (1 H⁺ par motif monomère) qui est de 118 %. Ces résultats démontrent l'efficacité de la réticulation chimique dans l'amélioration de la stabilité des membranes en diminuant leur caractère hydrophile.

Tableau 4 : Taux de gonflement des différentes membranes réticulées.

	Taux de gonflement	Taux de sulfonation théorique
Membrane CINH ₂	33 %	1,1 H ⁺ par motif monomère
Membrane HEXCl	54 %	1,1 H ⁺ par motif monomère
Membrane UDNHO	55 %	0,9 H ⁺ par motif monomère
Membrane Nafion [®] 117 (H ⁺)	32 %	0,9 H ⁺ par motif monomère

4-1-4- Capacité d'échange et conductivité ionique

Les capacités d'échange ioniques et les conductivités ioniques des membranes réticulées sont présentées dans le tableau 5. On trouve que les membranes synthétisées ont des capacités d'échange proches de celle obtenue avec la membrane Nafion[®]. Des résultats analogues sont obtenus en ce qui concerne les conductivités ioniques.

Tableau 5 : Conductivité ionique des différentes membranes réticulées.

<i>Membrane</i>	<i>Capacité d'échange ionique</i>	<i>Conductivité ionique</i>
CINH ₂	1,2 méq/g	0,105 S/cm
HEXCI	1,1 méq/g	0,101 S/cm
UDNHO	1,4 méq/g	0,096 S/cm
Nafion [®] 117 (H ⁺)	1,2 méq/g	0,100 S/cm

4-1-5- Nombre de transport protonique

Les nombres de transports protoniques des différentes membranes réticulées sont déterminés en faisant varier l'intensité du courant et la durée de l'électrolyse. Les résultats donnés dans le tableau 6 montrent des valeurs pratiquement égales à 1 témoignant de la sélectivité des membranes synthétisées par rapport au proton.

Tableau 6 : Nombre de transport des différentes membranes réticulées.

Membrane	Surface	[H ₂ SO ₄]	Intensité de courant	temps	t ⁺ cathodique	t ⁺ anionique
CINH ₂	4,15	1 M	100 mA	188 min	1,00	1,00
	4,15	1 M	70 mA	243 min	1,01	1,01
	4,15	1 M	40 mA	430 min	1,00	0,99
UDNHO	4,15	1 M	100 mA	188 min	0,99	0,99
	4,15	1 M	70 mA	243 min	1,00	1,00
	4,15	1 M	40 mA	430 min	0,99	0,99
HEXCI	4,15	1 M	100 mA	188 min	1,01	1,00
	4,15	1 M	70 mA	243 min	0,99	1,00
	4,15	1 M	40 mA	430 min	0,99	0,99
Nafion [®] 117	4,15	1 M	100 mA	188 min	0,99	1,00
	4,15	1 M	70 mA	243 min	1,00	1,00
	4,15	1 M	40 mA	430 min	0,99	0,99

La surface est exprimée en cm².

4-1-6- Analyse thermomécanique et dynamique

Les résultats de l'analyse thermomécanique et dynamique des différentes membranes réticulées sont présentés sur la figure 13. Les courbes DMTA présentent la même allure avec un palier haut aux basses températures. Toutefois, une légère augmentation du module de conservation est observée vers 100 °C qui est très probablement due à l'évaporation d'eau. Les valeurs trouvées des températures de transition vitreuse sont situées aux alentours de 200 °C. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les mesures calorimétriques.

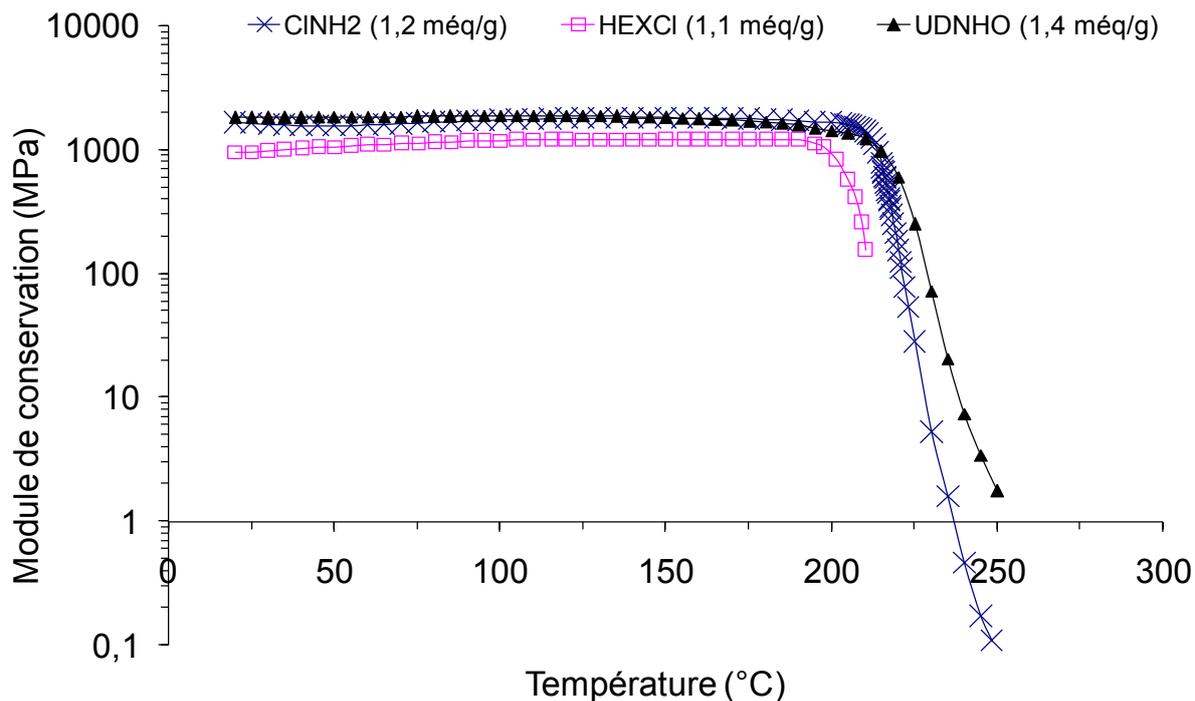


Figure 14 : Courbes DMTA des différentes membranes réticulées.

4-2- Tests en pile à combustible

Les performances électrochimiques en piles à combustibles des membranes réticulées, CINH₂, HEXCI et UDNHO, sont évaluées à partir des courbes de polarisation et de densités de puissance des assemblages électrode / membrane / électrode élaborés avec ces membranes. Les résultats obtenus, avec deux cellules différentes, sont présentés dans les Figures 14 et 15. Pour pouvoir juger des performances des membranes que nous avons synthétisées, nous avons présenté sur les mêmes figures les courbes obtenues avec la membrane Nafion[®].

On peut constater que, pour toutes les membranes, le potentiel en circuit ouvert des assemblages est proche de la valeur obtenue avec l'assemblage réalisé dans les mêmes conditions avec la membrane Nafion[®]. Par ailleurs, la comparaison des courbes de polarisation des assemblages faits avec les membranes réticulées CINH₂ et HEXCI avec celui du Nafion[®] montre une amélioration des performances, et en particulier avec la membrane CINH₂.

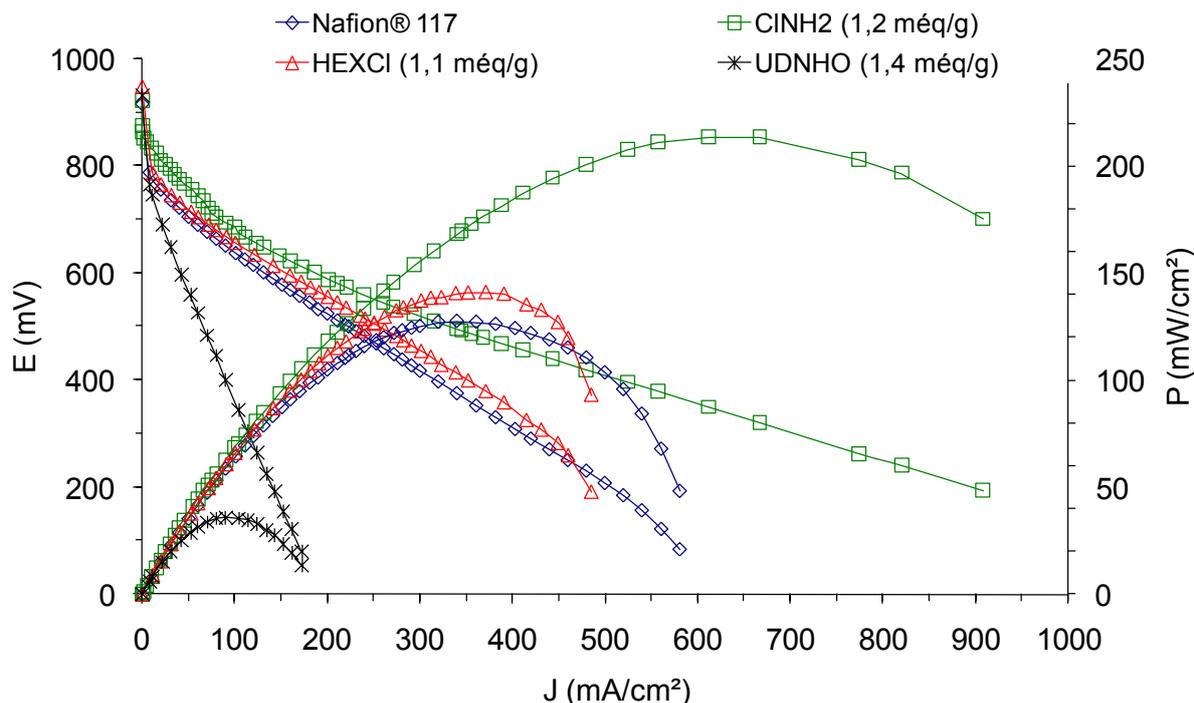


Figure 15 : Courbes de polarisation et densité de puissance des membranes réticulées. Cellule TDM[®], S = 10 cm², T = 25 °C, débit (H₂) = 40 mL/min, débit (O₂) = 100 mL/min, P(H₂) = P(O₂) = 1atm.

Ainsi la densité de puissance maximale de l'AEME contenant une membrane CINH₂ avec une cellule TDM[®] de 10 cm² est d'environ 213 mW/cm² (avec une densité de courant de 610 mA/cm²) au lieu de 127 mW/cm² pour le Nafion[®] (avec une densité de courant de 340 mA/cm²). La supériorité de la membrane CINH₂ est confirmée par la même étude réalisée avec la cellule Paxitech de 25 cm² (Figure 15).

On remarque que les performances de la membrane UDNHO dans la cellule TDM[®] de 10 cm² sont inférieures à celles obtenues dans la cellule Paxitech[®] de 25 cm². Cette différence peut être expliquée par un mauvais contact dans la cellule de 10 cm².

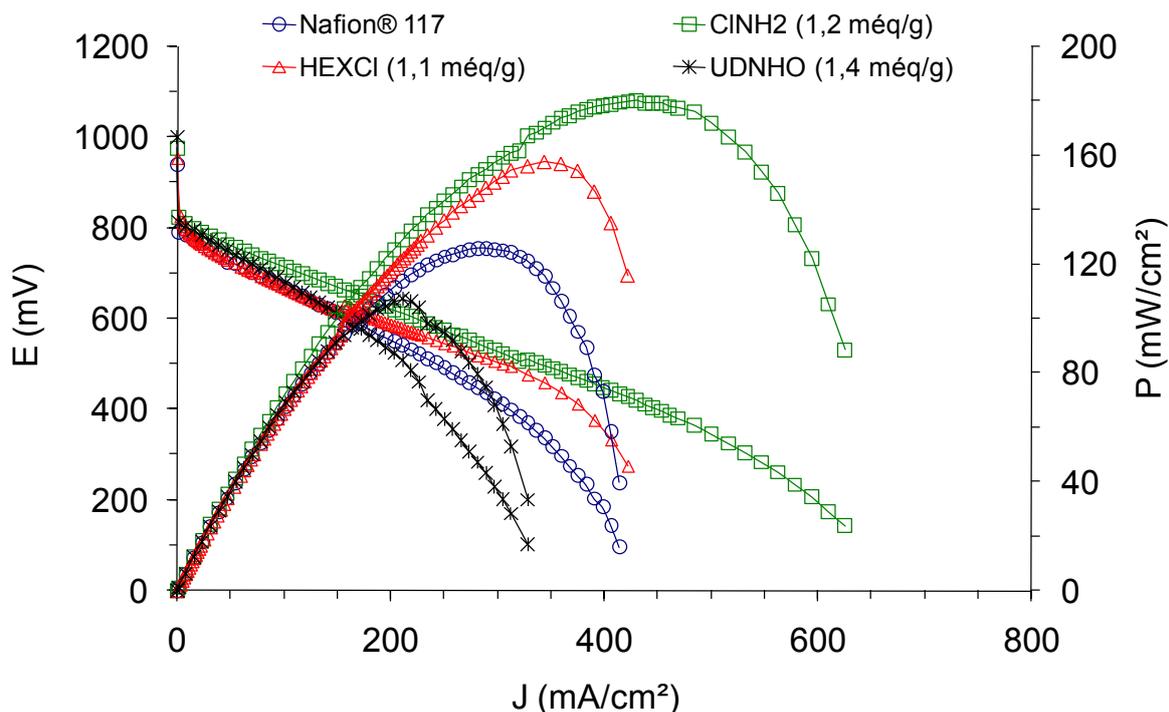


Figure 16 : Courbes de polarisation et de densité de puissance des assemblages réalisés avec les membranes réticulées. Cellule Paxitech[®], $S = 64 \text{ cm}^2$, $T = 25 \text{ °C}$, débit (H_2) = 321 mL/min, débit (O_2) = 517 mL/min, $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.

L'évolution de la température au sein de la pile à combustible Paxitech de 25 cm^2 au cours du fonctionnement est mesurée par une sonde placée dans la plaque monopolaire. On a pu mesurer les températures d'aller et de retour pendant 210 min de fonctionnement en continu (Figure 16). On remarque que les températures d'aller augmentent progressivement pour les différents AEMEs. Au retour, les températures se stabilisent pendant un intervalle de temps puis subissent une légère diminution. A la fin du test, tous les AEMEs présentent des températures supérieures à celle au début de test. Ces courbes prouvent que les membranes préparées sont imperméables au gaz. Ces valeurs restent dans les normes de fonctionnement des piles à combustible.

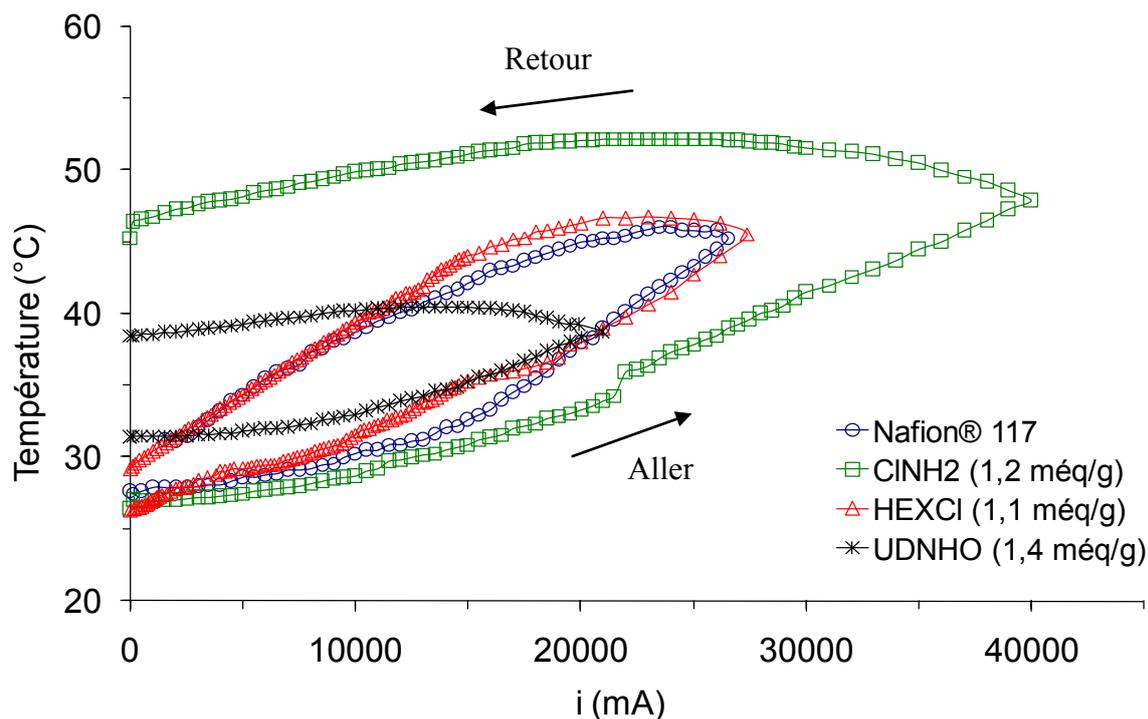


Figure 17 : Evolution de la température des PEMFC au cours de fonctionnement.

4-3- Tests en PEMFC à haute température

Des essais en pile à combustible à haute température sont réalisés avec la membrane CINH₂. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus avec la membrane Nafion® 117 (figures 17 et 18). Les tests sont réalisés avec un appareil FCT-50S Biologic.

La densité de puissance mesurée avec la membrane CINH₂ à 80 °C (115 mW/cm² à 288 mA/cm²) est supérieure à celle obtenue avec la membrane Nafion® (98 mW/cm² à 196 mA/cm²). Les membranes CINH₂ et Nafion® 117 présentent une légère baisse de performance à 100 °C, cette diminution peut être expliquée par un manque en eau dû à l'évaporation.

D'autres tests en PEMFC à hautes températures ont été réalisés avec la membrane CINH₂ au sein de l'Institut Charles Gerhard Montpellier, (équipe AIME. Univ. Montpellier 2, CCO15, 34095 Montpellier Cedex 5).

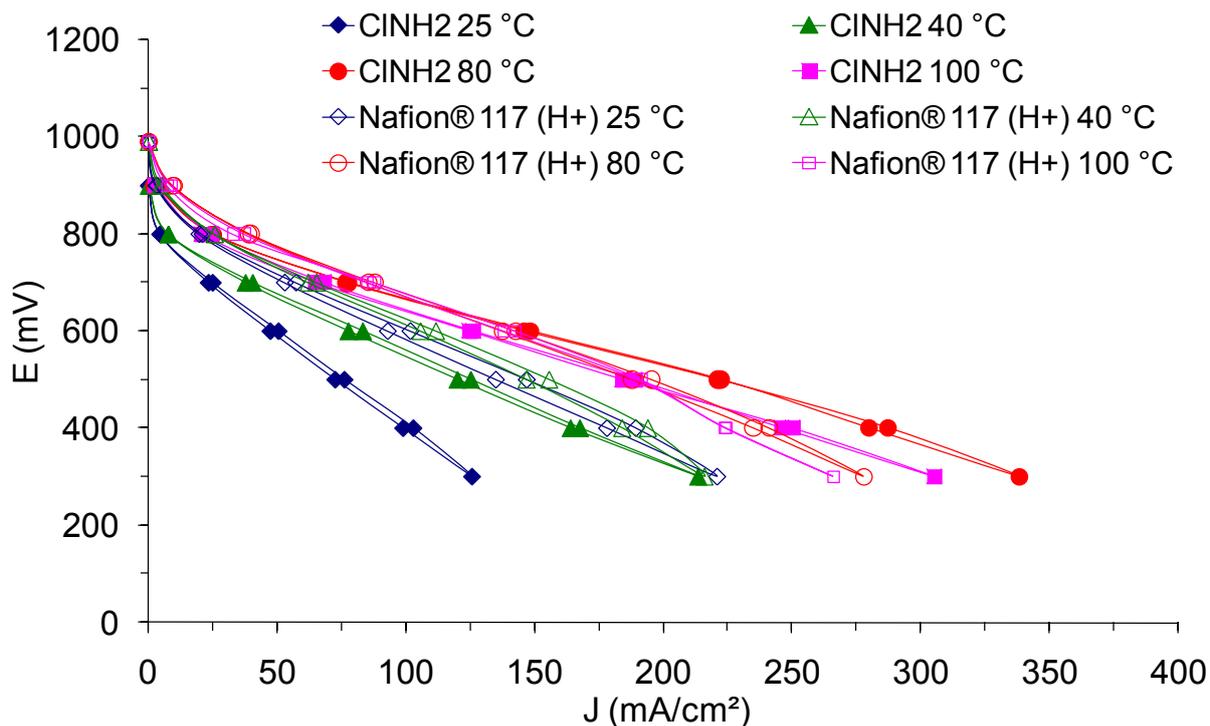


Figure 18 : Courbes de polarisation, membrane Nafion® et CINH₂. Cellule Paxitech®, coefficient stœchiométrique 1,2 en H₂ et 1,6 en O₂, S = 25 cm², d(H₂) = 120 mL/min, d(O₂) = 300 mL/min, P(H₂) = P(O₂) = 1 bar.

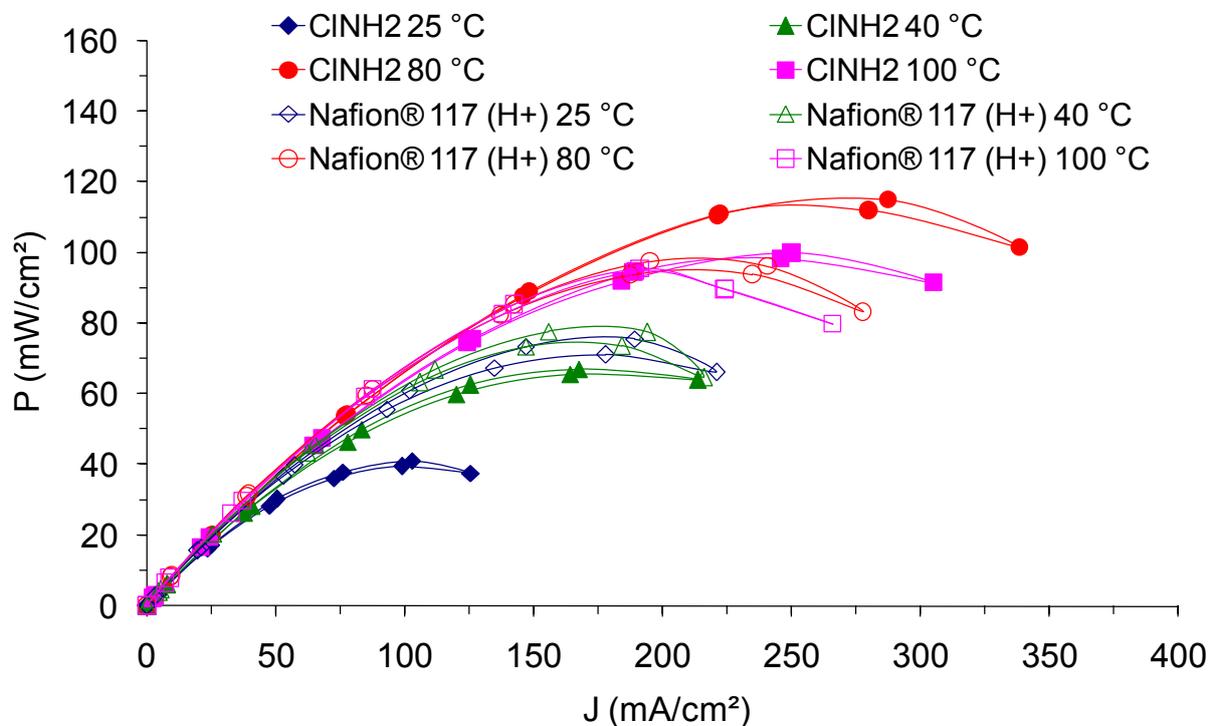


Figure 19 : Courbes de densité de puissance, membrane Nafion® et CINH₂. Cellule Paxitech®, coefficient stœchiométrique 1,2 en H₂ et 1,6 en O₂, S = 25 cm², d(H₂) = 120 mL/min, d(O₂) = 300 mL/min, P(H₂) = P(O₂) = 1 bar.

4-4- Fonctionnement à longue durée en PEMFC

Un test de durabilité de la membrane CINH_2 au cours d'un fonctionnement à long terme a été réalisé. La membrane CINH_2 de surface ($8 \times 8 \text{ cm}^2$) d'épaisseur $120 \mu\text{m}$ est placée entre deux électrodes commerciales Paxitech[®] de surface 64 cm^2 . Le contact ionique entre les électrodes et la membrane est assuré par quelques gouttes de gel de silice imbibé d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (1 M). La pile est alimentée par de l'hydrogène (50 mL/min) et de l'air (100 mL/min) légèrement humidifiés (pression atmosphérique et à température ambiante).

La pile est mise en service tous les matins, les jours ouvrables et arrêtée le soir, après 9 heures de fonctionnement continu, sans précautions particulières. La pile débite en continu sur une résistance de 420 mohm, fabriquée en utilisant un fil d'acier inoxydable de $40 \mu\text{m}$ de diamètre et de 120 cm de longueur. Le démarrage de la pile est instantané dès l'introduction des gaz. Son débit se stabilise en 10 minutes à 1,7 A ($\pm 0,1 \text{ A}$) sous 0,6 V (environ 1 W). La température au cœur de la pile se stabilise au voisinage de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Le test de longue durée a débuté le 08 juillet 2010. La pile est toujours en fonctionnement. Elle a totalisé à ce jour plus de 1000 h de fonctionnement. Ce test démontre que la membrane résiste aux interruptions et mises en service répétées et au vieillissement.

5- Conclusion

Nous avons préparé deux catégories de membranes utilisables dans les piles à combustible : des membranes mixtes à base de polyéthersulfone sulfonée (S-PES) et de polyéthersulfone sulfonée greffée à l'octylamine S-PESOS et des membranes S-PES réticulées.

Les membranes mixtes S-PES/S-PESOS ont été préparées avec différents degrés de sulfonation. Les mesures en DSC montrent une excellente compatibilité entre les deux polymères, à l'exception de la membrane S-PES (1,91 méq/g) / S-PESOS (0 méq/g). La prise en eau et la dissolution dans l'eau des membranes mixtes a considérablement diminué. Des membranes ayant des conductivités ioniques proches de celle de la membrane Nafion[®] ont été obtenues pour des taux de sulfonation supérieurs à 1,6 méq/g. Les performances en piles ont été étudiées et ont donné de bons résultats, en particulier dans le cas de la membrane mixte S-PES / S-PESOS dont le taux de sulfonation global est de 1,91 méq/g. En outre, les

membranes mises au point présentent l'avantage d'être relativement faciles à préparer et nettement moins coûteuses que le Nafion[®].

La deuxième approche pour la fabrication de membranes peu coûteuses et performantes en PEMFC, a été réalisée par la réticulation du PES sulfochloré 1,3 (H⁺ par motif monomère). La réticulation de ce dernier a été réalisée par le PES-NH₂ ou l'hexaméthylènediamine. Ainsi, de nouvelles membranes réticulées (la polyéthersulfone sulfonamide polyéthersulfone sulfonée nommée CINH₂, la polyéthersulfone hexaméthylènedisulfonamide sulfonée nommée HEXCL et la polyéthersulfone octylhexadisulfonamide sulfonée nommée UDNHO) ont été préparées. Leurs propriétés thermiques, mécaniques, électriques ont été caractérisées. Les performances en piles ont également été étudiées à l'aide des courbes de polarisation et de densité de puissances. Les résultats obtenus ont été comparés aux courbes obtenues avec les membranes Nafion[®] commerciales. Il apparaît que les membranes réticulées CINH₂ et HEXCL donnent des performances en PEMFC proches sinon meilleurs à ceux du Nafion[®].

Conclusion générale

Le travail de cette thèse a eu pour objet la synthèse et la caractérisation de nouvelles membranes échangeuses de protons peu coûteuses pouvant remplacer la membrane Nafion® dans les systèmes électrochimiques, en particulier dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Le produit de départ utilisé est le polyéthersulfone (PES). Le polyéthersulfone sulfoné (S-PES) a été largement décrit dans la littérature. Il a l'avantage de posséder des capacités d'échange ionique élevées mais présente un caractère hydrophile important conduisant à une dissolution totale dans l'eau à 80 °C, ce qui est incompatible pour une utilisation comme membrane dans une pile PEMFC.

Pour y remédier nous avons procédé à une modification chimique ciblée du polyéthersulfone disponible commercialement. Dans un premier temps nous avons procédé à la sulfonation du polyéthersulfone (PES) en polyéthersulfone sulfoné (S-PES). Dans un second temps nous avons réalisé le greffage du polyéthersulfone sulfochloré l'octylamine. Nous avons obtenu des polymères nommés S-PESOS possédant différents taux de greffage. Les polymères obtenus ont été caractérisés en particulier par RMN. Nous avons également synthétisé le polyéthersulfone aminé (PES-NH₂) pour la fabrication des membranes réticulées.

Dans une deuxième partie nous avons préparé et caractérisé deux catégories de membranes utilisables dans les piles à combustibles : les membranes non réticulées (les membranes S-PESOS et les membranes mixtes) et les membranes réticulées nommées ClNH₂, HEXCl et UDNHO.

Les membranes mixtes S-PES / S-PESOS ont été préparées avec différents degrés de sulfonation. Les mesures en DSC montrent une excellente compatibilité entre les deux polymères S-PES et S-PESOS, à l'exception de la membrane mixte à base de S-PES (1,91 méq/g) et S-PESOS (0 méq/g). La solubilité dans l'eau des membranes mixtes est nettement inférieure à celle obtenue avec la membrane S-PES (2,38 méq/g) non greffée. Des membranes ayant des conductivités ioniques proches de celle de la membrane Nafion® ont été obtenues pour des taux de sulfonation supérieurs à 1,6 méq/g. Les performances en piles ont été étudiées et ont abouti à de bons résultats, en particulier dans le cas de la membrane mixte S-PES (1,91 meq/g) / S-PESOS (1,91méq/g). En effet, les courbes de densités de puissance obtenues avec cette membrane sont similaires que celle du Nafion®. On peut signaler par ailleurs, que les membranes mises au point présentent l'avantage d'être relativement faciles à préparer et nettement moins coûteuses que le Nafion®.

La deuxième approche pour la fabrication de membranes peu coûteuses est de réaliser une réticulation chimique du PES sulfochloré (1,3 Cl⁻ par motif monomère) par le PES-NH₂

et l'hexaméthylènediamine. De nouvelles membranes réticulées ont été fabriquées : la polyéthersulfone sulfonamide polyéthersulfone sulfonée nommée CINH₂, la polyéthersulfone hexaméthylènedisulfonamide sulfonée nommée HEXCI et la polyéthersulfone octylhexadisulfonamide sulfonée nommée UDNHO. Leurs propriétés thermiques, mécaniques et électriques ont été caractérisées et les performances en piles ont été étudiées. Les performances obtenues ont été comparées avec celles mesurées avec la membrane Nafion[®]. Il apparaît que les membranes réticulées CINH₂ et HEXCL donnent des résultats proches ou meilleurs à ceux du Nafion[®], en particulier en ce qui concerne la membrane CINH₂.

Ces résultats sont prometteurs. D'une part, les membranes élaborées peuvent être utilisées dans d'autres applications par exemple l'électrodialyse. D'autre part, l'approche utilisée peut être élargie à d'autres polymères et à d'autres réticulants.

Références Bibliographiques

- [1] BP Statistical Review of World Energy June 2010, bp.com/statisticalreview.
- [2] R. K. Pachauri and A. Reisinger, Bilan 2007 des changements climatiques, Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat GIEC (2007). Publié par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat.
- [3] Emission reduction from Kyoto Protocol, unfccc. Int. Kyoto protocol items 830.
- [4] W. W. Clark, J. Rifkin, *Energy Policy*, 34 (2006) 2630-2639.
- [5] G. F. Naterer, S. Suppiah, L. Stolberg, M. Lewis, M. Ferrandon, Z. Wang, I. Dincer, K. Gabriel, M. A. Rosen, E. Secnik, E. B. Easton, L. Trevani, I. Piore, P. Tremaine, S. Lvov, J. Jiang, G. Rizvi, B. M. Ikeda, L. Lu, M. Kaye, W. R. Smith, J. Mostaghimi, P. Spekkens, M. Fowler, J. Avsec, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15472-15485.
- [6] Y. Sun, G. Wang, K. Yan, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15502-15508.
- [7] M. Ilie, B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15509-15518.
- [8] W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 14 (1839) 127-130.
- [9] W. R. Grove, *Phil. Mag.* 16 (1842) 417-420.
- [10] W. R. Grove, *Journal of the Franklin Institute*, 4 (1843) 277-280.
- [11] F. T. Bacon, High pressure Hydrogen-Oxygen cell. *Beama Journal*, 6 (1954) 61-67.
- [12] J. Veermana, M. Saakesa, S. J. Metz, G. J. Harmsenb, J. Veermana, M. Saakesa, S. J. Metz, G. J. Harmsenb, *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 136-144.
- [13] A. G. Hombrados, L. Gonzalez, M. A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea, E. Chinarro, B. Moreno, J. R. Jurado, *Journal of Power Sources*, 151 (2005) 25-31.
- [14] D. Yang, B. Li, H. Zhang, J. Zheng, R. Lin, J. Ma, *Journal of Power Sources* 199 (2012) 68-74.
- [15] M.N. Tsampas, A. Pikos, S. Brosda, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2743-2755.
- [16] A. M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, *Journal of Power Sources*, 148 (2005) 9-17.
- [17] C. G. Vayenas, M. N. Tsampas, A. Katsaounis, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2244-2256.
- [18] A. M. Zainoodin, S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 4606- 4621.
- [19] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Second edition, British Library Cataloguing in Publication Data, 2 (2003) 1-433.
- [20] C. Bernay, M. Marchand, M. Cassir, *Journal of Power Sources*, 108 (2002) 129-152.

- [21] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 40-51.
- [22] A. Ayad, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sciences*, 149 (2005) 66-71.
- [23] E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 267-274.
- [24] S. M. Haile, *Acta materials*, 51 (2003) 5981-6000.
- [25] A. L. Dicks, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 128-141.
- [26] *Fuel Cell Handbook* (seventh edition), Department of Energy Office of Fossil Energy, (2004) 26507-0880.
- [27] V. A. Danilov, M. O. Tade, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010), 496-499.
- [28] S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 61-76.
- [29] V. S. Silva, A. Mendes, L. M. Madeira, S. P. Nunes, *Journal of Membrane Science*, 276 (2006) 126-134.
- [30] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9349-9384.
- [31] M. M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, S. R. Ghaffarian, M. H. Hasani-Sadrabadi, M. Heidari, H. Moaddel, *Renewable Energy*, 35 (2010) 226-231.
- [32] W. R. Baumgartner, P. Parz, S. D. Fraser, E. Wallnofer, V. Hacker, *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 413-421.
- [33] V. A. Danilov, M. O. Tade, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010), 496-499.
- [34] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 40-51.
- [35] J. H. Wee, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1720-1738.
- [36] S. Ch. Kim, M. S. Kim, I. Ch. Hwang, T. W. Lim, *International Journal of refrigeration*, 30 (2007) 1215-1226.
- [37] S. Ch. Kim, J. Ph. Won, Y. S. Park, T. W. Lim, M. S. Kim, *International Journal of refrigeration*, 32 (2009) 70-77.
- [38] E. Martin, S. A. Shaheen, T. E. Lipman, J. R. Lidicker, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 8670-8680.
- [39] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Ch. Cho, X. C. Adroher, *Applied Energy* 88 (2011) 981-1007.
- [40] *FuelcellsBulletin*, 1 (2008) 1464-2859
- [41] H. Jianfeng, L. Xinfan, X. Liangfei, L. Jianqiu, O. Minggao, *J. of Power Sources*, 186 (2009) 487-484.
- [42] L. Xiangjun, X. Liangfei, H. Jianfeng, L. Xinfan, L. Jianqiu, O. Minggao, *Journal of Power Sources*, 191 (2009) 542-549.

- [43] H. Jianfeng, X. Liangfei, L. Xinfan, L. Languang, O. Mingguo, *Tsighua Science and Technology*, 14 (2009) 639-645.
- [44] X. Li, J. Li, L. Xu, F. Yang, J. Hua, M. Ouyang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1 (2010) 3841-3847.
- [45] S. Brennan, A. Bengaouer, M. Carcassi, G. Cerchiara, G. Evans, A. Friedrich, O. Gentilhomme, W. Houf, A. Kotchourko, N. Kotchourko, S. Kudriakov, D. Makarov, V. Molkov, E. Papanikolaou, C. Pitre, M. Royle, R. Schefer, G. Stern, A. G. Venetsanos, A. Vesper, D. Willoughby, J. Yanez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2010) 2711-2720.
- [46] A. S. Feitelberg, J. Stathopoulos, Z. Qi, Ch. Smith, J. F. Elter, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 203-207.
- [47] H. P. Chang, Ch. L. Chou, Ch. S. Chen, T. I. Hou, B. J. Weng, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 316-322.
- [48] N. S. Sisworahardjo, T. Yalcinoz, M. Y. El-Sharkh, M. S. Alam, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9104-9109.
- [49] SFC energy AG, Brunthal-Nord, Germany, *Fuel cell Bulletin*, 1 (2001) 4-5.
- [50] SFC Smart Fuel cell AG, *Fuel cells bulletin*, 1 (2007) 7-8.
- [51] S. S. Penner (UCSD), A. J. Appleby (Texas A&M), B. S. Baker (ERC), J. L. Bates (PNL), L. B. Buss (AllidSignal) W. J. Dollard (Westinghouse), P. J. Fan (IFC), E. A. Gunsher (Dow), A. Khandkar (Ceramatec), M. Krumpelt (ANL), J. B. O'Sullivan (EPRI), G. Runte (GPU), R. F. Savinell (CWR), J. R. Slman (IIT), D. A. Shores (UM) and P. Tamlan, *Power Energy*, 20 (1995) 331-470.
- [52] M. M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, S. R. Ghaffarian, M. H. Hasani-Sadrabadi, M. Heidari, H. Moaddel, *Renewable Energy*, 35 (2010) 226-231.
- [53] Woei-Jye Lau, A. F. Ismail, *Desalination*, 249 (2009) 996-1005.
- [54] Y. Li, T. S. Chung, *Journal of Membrane Sciences*, 309 (2008) 45-55.
- [55] A. F. Ismail, N. H. Othman, A. Mustafa, *Journal of Membrane Science*, 329 (2009) 18-29.
- [56] K. N. T. Do, D. Kim, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 63-69.
- [57] N. N. Krishnan, H. J. Lee, H. J. Kim, J. Y. Kim, I. Hwang, J. H. Jang, E. A. Cho, S. K. Kim, D. Henkensmeier, S. A. Hong, T. H. Lim, *European Polymer Journal*, 46 (2010) 1633-1641.
- [58] H. Bai, W. S. W. Ho, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40 (2009) 260-267.

- [59] H. Xu, K. Chen, X. Guo, J. Fang, J. Yin, *Polymer*, 48 (2007) 5556-5564.
- [60] K. A. Sung, K. Y. Cho, W. K. Kim, J. K. Park, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 995-1000.
- [61] B. R. Einsla, Y. S. Kim, M. A. Hickner, Y. T. Hong, M. L. Hill, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 255 (2005) 141-148.
- [62] W. J. Lau, A. F. Ismail, *Desalination*, 249 (2009) 996-1005.
- [63] Y. Li, T. S. Chung, *Journal of Membrane Sciences*, 309 (2008) 45-55.
- [64] Yi Li, T. S. Chung, *Journal of Membrane Sciences*, 308 (2008) 128-135.
- [65] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Marechal, N. El. Kissi, J. Guindet, J. Y. Sanchez, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 198-209.
- [66] J. Y. Sanchez, F. Chabert, C. Iojoiu, J. Salomon, N. El Kissi, Y. Piffard, M. Marechal, H. galiano, R. Mercier, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1584-1595.
- [67] C. Iojoiu, P. Gnova-Dimitrova, M. Marechal, J. Y. Sanchez, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 4789-4801.
- [68] R. Guan, H. Zou, D. Lu, Ch. Gong, Y. Liu, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 1554-1560.
- [69] A. Roy, M. A. Hickner, O. Lane, J. E. McGrath, *Journal of Power Sources*, 191 (2009) 550-554.
- [70] R. Guan, H. Dai, C. Li, Ji. Liu, J. Xu, *Journal of Membrane Science*, 277 (2006) 148-156.
- [71] B. Baradie, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Focallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, M. Vaujany, *Journal of Power Sources*, 74 (1998) 8-16.
- [72] H. L. Wu, Ch. Ch. M. Ma, F. Y. Liu, Ch. Y. Chen, Sh. J. Lee, Ch. L. Chiang, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1688-1695.
- [73] C. Manea, M. Mulder, *Journal of membrane Science*, 206 (2002) 443-453.
- [74] W. J. Lau, A. F. Ismail, *Journal of Membrane Science*, 334 (2009) 30-42.
- [75] H. Wang, L. Yang, X. Zhao, T. Yu, Q. Du, *Chinse Journal of Chemical Engineering*, 172 (2009) 324-329.
- [76] A. Rahimpour, S. Siavash Madaeni, S. Ghorbani, A. Shockravi, Y. Mansourpanah, *Applid Surface Science*, 256 (2009) 1825-1831.
- [77] M. N. A. Mohd Norddin, A. F. Ismail, D. Rana, T. Matsuura, A. Mustafa, A. Tabe-Mohammadi, *Journal of Membrane Science*, 323 (2008) 404-413.
- [78] R. Guo, X. Fang, H. Wu, Z. Jiang, *Journal of Membrane Science*, 322 (2008) 32-38.

- [79] Q. Shi, Y. Sua, Sh. Zhu, Ch. Li, Y. Zhao, Z. Jiang, *Journal of Membrane Science*, 30 (2007) 204-212.
- [80] H. B. Park, Ch. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, H. J. Kim, *Journal of Membrane Science*, 285 (2006) 432-443.
- [81] K. B. Heo, H. J. Lee, H. J. Kim, B. S. Kim, S. Y. Lee, E. Cho, I. H. Oh, S. A. Hong, T. H. Lim, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 215-219.
- [82] M. L. Digar, S. L. Hung, T. C. Wen, A. Gopalan, *Polymer*, 43 (2002) 1615-1622.
- [83] Ch. Olyslaegers, K. Defoort, J. P. Simon, L. Vandenberghe, *Journal of Arthroplasty*, 23 (2008) 489-494.
- [84] S. Zhou, J. Kim, D. Kim, *Journal of Membrane Science*, 348 (2010) 319-325.
- [85] Y. Wang, S. Hirakawa, H. Wang, K. Tanaka, H. Kita, K. I. Okamoto, *Journal of Membrane Science*, 199 (2002) 13-27.
- [86] L. Zhang, P. Yu, Y. Luo, *Journal of Membrane Science*, 306 (2007) 93-102.
- [87] A. Blencowe, J. F. Tan, T. K. Goh, G. G. Qiao, *Polymer*, 50 (2009) 5-32.
- [88] Z. Li, F. Dong, L. Xu, S. Wang, X. Yu, *Journal of Membrane Science* 351 (2010) 50-57.
- [89] C. Zahreddine, Y. S. Pak, G. Xu, *Solid State Ionics*, 58 (1992) 185-187.
- [90] G. Xu, Y. S. Pak, *Solid State Ionics*, 50 (1992) 339-343.
- [91] B. Tsuchiya, Y. Konishi, S. Nagata, T. Shikama, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 585-588.
- [92] A. Collier, H. Wang, X. Z. Yuan, J. Zhang, D. P. Wilkinson, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1838-1854.
- [93] M. Wakizoe, O. A. Velevt, S. Rinivasan, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 335-344.
- [94] N. S. Kaveh, S. N. Ashrafizadeh, F. Mohammadi, *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (2008) 461-472.
- [95] A. A. Jalali, F. Mohammadi, S. N. Ashrafizadeh, *Desalination*, 237 (2009) 126-139.
- [96] N. S. Kaveh, F. Mohammadi, S. N. Ashrafizadeh, *Chemical Engineering Journal*, 147 (2009) 161-172.
- [97] S. S. Madaeni, V. Kazemi, *Separation and Purification Technology*, 61 (2008) 68-74.
- [98] S. Cleghorn, J. Kolde, W. Liu, *Handbook of fuel cells, Technology and Applications*, 3 (2003) 566-575.
- [99] M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1002-1011.
- [100] R. Sousy, B. Ameduri, *Program Polymer Sciences*, 30 (2005) 644-687
- [101] J. Person, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, *Journal of Membrane Science*, 356 (2010) 44-51.

- [102] J. M. Larson, S. J. Hamrock, G. M. Haugen, P. Pham, W. M. Lamanna, A. Butenhoff Moss, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 108-114.
- [103] M. A. Hickner, *Materials*, 13 (2010) 34-41.
- [104] L. Ghassemzadeh, K.D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 2490-2497.
- [105] C. H. Wirguin, *Journal of membrane Science*, 120 (1996) 1-33.
- [106] A. Eisenberg, *Macromolecules*, 3 (1970) 147-154.
- [107] A. Eisenberg, *Macromolecules*, 3 (1969) 147-150.
- [108] W. Y. Hus, T. D. Gierke, *Journal of Membrane Sciences*, 13 (1983) 307-326.
- [109] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules*, 35 (2002) 4050-4055.
- [110] J. Y. Li, S. N. Nasser, *Mechanics of Materials*, 32 (2000) 303-314.
- [111] Y. Termonia, *Polymer*, 48 (2007) 1435-1440.
- [112] H. G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1559-1563.
- [113] G. Gebel, *Polymer*, 41 (2000) 5829-5838.
- [114] G. Gebel, O. Diat, *Fuel Cells*, 5 (2005) 261-276.
- [115] D. Wu, S. J. Paddison, J. A. Elliott, *Energy and Environmental Science*, 1 (2008) 197-312.
- [116] V. D. Noto, N. Boaretto, E. Negro, G. Pace, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 7734-7742.
- [117] L. E. Karlsson, P. Jannasch, *Journal of Membrane Science*, 230 (2004) 61-70.
- [118] R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, G. L. Nelson, *Polymer Degradation and Stability*, 67 (2000) 335-344.
- [119] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, H. Zhang, *Journal of Membrane Science*, 212 (2003) 213-223.
- [120] R. A. Zoppi, I. V. P. Yoshida, S. P. Nunes, *Polymer*, 39 (1997) 1309-1315.
- [121] R. Bouchet, E. Siebert, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 287-299.
- [122] Z. S. Qureshi, K. M. Deshmukh, S. R. Jagtap, N. S. Nandurkar, B. M. Bhanage, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 308-311.
- [123] A. R. Hajipour, B. B. F. Mirjalili, A. Zarei, L. Khazdooz, A. E. Ruoho, *Tetrahedron Letters*, 45 (2004) 6607-6609.
- [124] A. R. Katritzky, M. S. Kim, D. Fedoseyenko, K. Widyan, M. Siskin, M. Francisco, *Tetrahedron*, 65 (2009) 1111-1114.

- [125] P. G. Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 59-71.
- [126] A. J. Vanzyl, J. A. Kerres, W. Cui, M. Junginger, *Journal of Membrane Science*, 137 (1997) 173-185.
- [127] Z. H. Lin, Ch. J. Guan, X. L. Feng, Ch. X. Zhao, *Journal of Membrane Catalysis A: Chemical*, 247 (2006) 19-26.
- [128] T. N. Shah, J. C. Goodwin, S. M. C. Ritchie, *Journal of Membrane Science*, 251 (2005) 81-89.
- [129] J. F. Klebe, *United States Patent*, 130 (1971) 20-23.
- [130] H. Ghassemi, G. Ndip, J. E. McGrath, *Polymer*, 45 (2004) 5855-5862.
- [131] M. Maréchal, R. Wessel, J. P. Diard, J. Guindet, J. Y. Sanchez, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7953-7963.
- [132] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *Journal of Membrane Science*, 229 (2004) 95-106.
- [133] B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *Fuel Cell Membranes*, 49 (2010) 317-320.
- [134] J. Benavente, J. M. Garcia, R. Riley, A. E. Lozano, J. de Abajo, *Journal of Membrane Science*, 175 (2000) 43-52.
- [135] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 179 (2002) 231-242.
- [136] J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 189-194.
- [137] J. A. Asensio, S. Borros, P. G. Romero, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 967-972.
- [138] R. Souzy, B. Ameduri, *Programme Polymer Science*, 30 (2005) 644-687.
- [139] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *Journal of Membrane Science*, 259 (2005) 10-26.
- [140] R. F. Al-Ghamdi, M. M. Fahmi, N. A. Mohamed, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 1530-1544.
- [141] T. Sasuga, N. Hayakawa, K. Yoshida, M. Hagiwara, *Polymer*, 26 (1985) 1039-1045.
- [142] R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, *Advances in Colloid and Interface Science*, 119 (2006) 97-130.
- [143] E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gravach, R. Mercier, M. Pineri, *Journal of Membrane Science*, 160 (1999) 127-137.

- [144] F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, M. Pinéri, G. Gebel, *Journal of Membrane Science*, 209 (2002) 241-253.
- [145] F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, M. Pinéri, *Journal of Membrane Science*, 223 (2003) 127-139.
- [146] B. Somboonsub, M. A. Invernale, S. Thongyai, P. Praserttham, D. A. Scola, G. A. Sotzing, *Polymer*, 51 (2010) 1231-1236.
- [147] C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri, *Polymer*, 42 (2001) 359-373.
- [148] Y. Shang, X. Xie, H. Jin, J. Guo, Y. Wang, S. Feng, S. Wang, J. Xu, *European Polymer*, 42 (2006) 2987-2993.
- [149] J. A. Blazquez, J. J. Iruin, S. Eceolaza, C. Marestin, R. Mercier, D. Mercerreyes, O. Miguel, A. Vela, R. Marcilla, *Journal of Power Sources*, 151 (2005) 63-68.
- [150] B. R. Einsla, Y. S. Kim, M. A. Hickner, Y. T. Hong, M. L. Hill, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 255 (2005) 141-148.
- [151] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Journal of Material Chemistry*, 15 (2005) 4414-4415.
- [152] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 46 (2005) 10809-10816.
- [153] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Chemically Modified*, 17 (2005) 2413-2421.
- [154] J. Qiao, T. Okada, *Electrochemical and Solid State*, 9 (2006) A379-A381.
- [155] K. Y. Cho, H. Y. Jung, S. S. Shin, N. S. Choi, S. J. Sung, J. K. Park, J. H. Choi, K. W. Park, Y. E. Sung, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 589-593.
- [156] J. A. Asensio, S. Borros, P. G. Romero, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 967-972.
- [157] R. Bouchet, E. Siebert, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 287-299.
- [158] M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1395-1398.
- [159] L. Leibler, *Macromolecules*, 13 (1980) 1602-1617.
- [160] N. P. Balsara, *Solid State & materials Science*, 3 (1998) 589-595.
- [161] R. A. Weiss, A. Sen, L. A. Pottick, C. L. Willis, *Polymer*, 32 (1991) 1867-1874.
- [162] R. A. Weiss, A. Sen, L. A. Pottick, C. L. Willis, *Polymer*, 32 (1991) 27856-2792.
- [163] C. A. Edmondson, J. J. Fontanella, S. H. Chung, S. G. Greenbaun, G. E. Wnek, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1623-1628.
- [164] Z. Hu, Y. Yin, K. Yaguchi, N. Endo, M. Higa, K. I. Okamoto, *Polymer*, 50 (2009) 2933-2943.

- [165] C. A. Linkous, H. R. Anderson, R. W. Kopitze, G. L. Nelson, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 525-529;
- [166] K. D. Kreuer, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 29-38.
- [167] P. L. Antonucci, A. S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, *Solid State Ionics*, 125 (1999) 431-437.
- [168] J. A. Kerres, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 3-27.
- [169] K. Sasajima, H. Munakata, K. Kanamura, *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008) B143-B147.
- [170] Y. S. kim, D. S. Kim, B. Liu, M. D. Guiver, B. S. Pivovar, *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008) B21-B26.
- [171] V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, A. T. Haug, L. V. Protsailo, *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008) B119-B124.
- [172] P. G. Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinignon, J. Y. Sanchez, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 59-71.
- [173] M. Kameche, F. Xu, C. Innocent, G. Pourcelly, Z. Derriche, *Separation and Purification Technology*, 52 (2007) 497-503.
- [174] S. Xue, G. Yin, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 776-785.
- [175] W. Zhang, C. M. tang, J. Kerres, *Separation and purification Technology*, 22-23 (2001) 209-221.
- [176] J. A. Kerres, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 3-27.
- [177] A. Botvay, A. Mathe, L. Pöpl, *Polymer* (1999) 4965-4970.
- [178] H. Bi, J. Wang, Sh. Chen, Z. Hu, Z. Gao, L. Wang, K. I. Okamoto, *Journal of Membrane Science*, 350 (2010) 109-116.
- [179] Z. Li, F. Dong, L. Xu, S. Wang, X. Yu, *Journal of Membrane Science*, 351 (2010) 50-57.
- [180] J. A. Kerres, W. Zhang, A. Ullrich, C. M. tang, M. Hein, V. Gogel, T. Frey, L. Jörisen, *Desalination*, 147 (2002) 173-178.
- [181] S. Samajdar, F. F. Becker, B. K. Banik, *Tetrahedron Letters* 41 (2000) 8017-8020.
- [182] M. Shi, Sh. C. Cui, *Journal of Fluorine Chemistry*, 113 (2002) 207-209.
- [183] Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 409-415.
- [184] S. J. Pak, G. D. Lyle, R. Mercier, J. E. McGrath, *Polymer* 34 (1993) 885-895.

Annexe

Test en mono cellule de pile à combustible

Des tests en PEMFC à hautes températures ont été réalisés avec la membrane CINH_2 au sein de l'Institut Charles Gerhard Montpellier, équipe AIME. Univ. Montpellier II, CCO15, 34095 Montpellier Cedex 5. Je voudrais ici exprimer toute ma sympathie à cette équipe qui a accepté de tester notre membrane malgré les nombreuses occupations. Nous les remercieront d'avoir accepté de mettre leurs résultats comme annexe dans ce manuscrit.

Les tests en pile à combustible ont été réalisés selon les conditions expérimentales suivantes :

Assemblage MEA

La membrane fournie (épaisseur : 145 microns) est montée, sans traitement préalable, entre deux électrodes haute température (BASF-GDE HT 250 EW SI - Lot 062706 / 0.5 mg Pt/cm² – 0.667 mg Nafion / cm²) et sans surjoint.

Elle subit ensuite un pressage à chaud selon le protocole suivant :

- mise en place entre deux plaques métalliques équipées d'entretoises spécifiques (tissu PTFE/fibre de verre, 230 μm),
- introduction des plaques dans la presse préchauffée à 90°C, puis montée en température à 120°C en 15 minutes environ,
- à cette température, l'ensemble est mis sous pression (0.5 tonne) pendant 1.5mn.

Malgré ce pressage à chaud, les électrodes n'adhèrent pas très bien à la membrane.

Assemblage en pile

Il est réalisé sur une cellule cylindrique équipé de plaques graphite (surface active : 4 cm²). Les joints d'étanchéité sont en PEEK (épaisseur : 250 μm) et le couple de serrage utilisé est de 6 N.m

Préformage de la pile

La pile est alors mise sous eau et des mesures de sa résistance interne sont réalisées lors de la montée en température de l'ambiante à 80°C

- Ri à 20°C (milli ohmmètre) hydratée = 303 mΩ
- Ri à 80°C (milli ohmmètre) hydratée = 50 mΩ soit 0.2 Ω.cm²

La mise sous flux de gaz est ensuite réalisée. Les gaz utilisés sont l'hydrogène et l'oxygène sous une pression de 1.5 bars absolu et selon la stœchiométrie (H₂ : 1.5 / O₂ : 2.0). Les flux sont respectivement de 21 cm³/min pour l'hydrogène et de 14.5 cm³/min pour l'oxygène à 2A. Ces gaz sont hydratés (T.cylindre : 80 °C et T.tuyau : 82 °C)

La montée progressive en courant jusqu'à 2 A est effectuée en observant une tension de fonctionnement toujours supérieure à 400 mV. La pile est ensuite laissée en fonctionnement pendant 12 heures à 80°C.

Mesures, courbes de Polarisation

Une fois le préformage de la pile terminé, deux courbes de polarisation ont été enregistrées pour les deux stœchiométries (H₂ : 1.5 / O₂ : 2.0) et (H₂ : 1.5 / O₂ : 3.0), les flux de gaz étant adaptés en conséquence.

Les courbes de polarisation obtenues pour ces deux stœchiométries (figures 1 et 2) montrent que les performances sont nettement meilleures pour une stœchiométrie plus riche en oxygène.

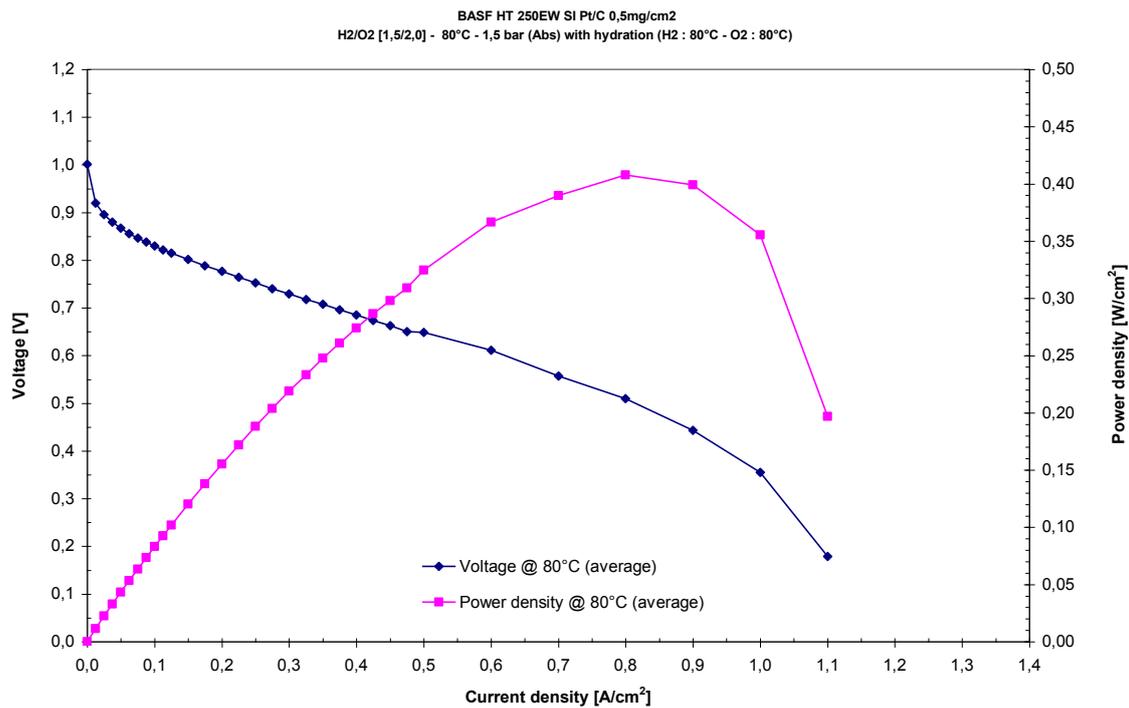


Figure 1 : courbe de polarisation pour une stœchiométrie 1.5/2

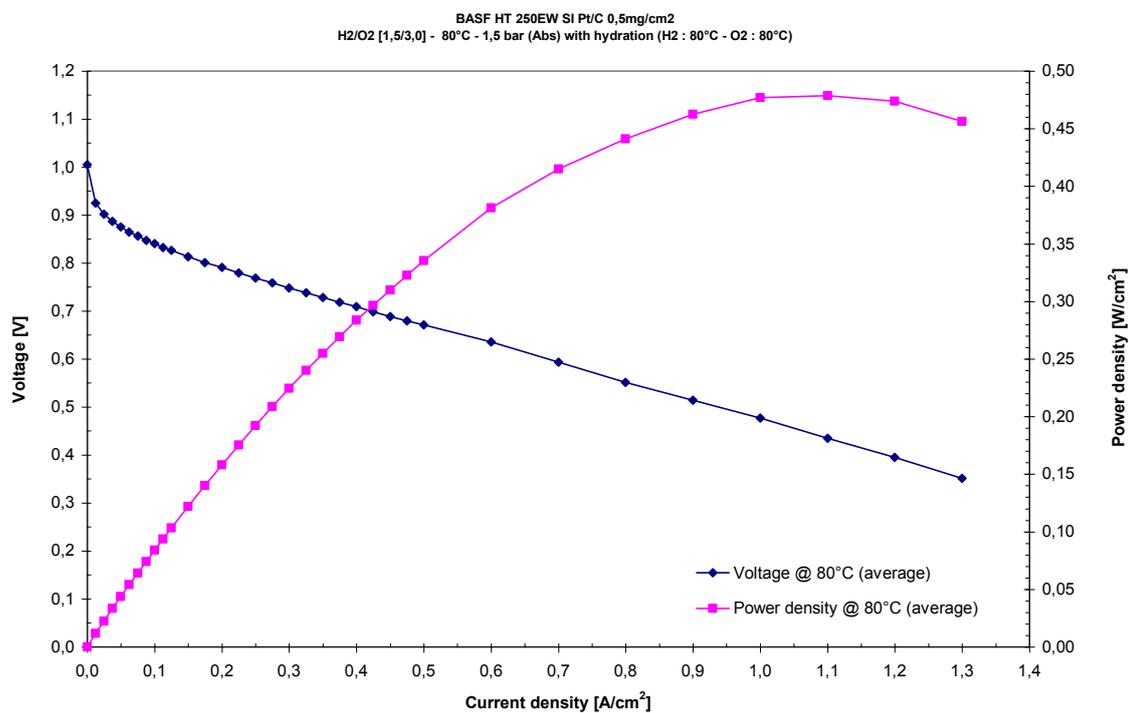


Figure 2 : courbe de polarisation pour une stœchiométrie 1.5/3

Conductivité en fonction de l'humidité relative

La mesure de la conductivité a été réalisée à l'aide d'un appareil Fumatech (MK3) à deux compartiments :

Un compartiment réservoir contenant de l'eau à la température T1, un compartiment échantillon à la température T2 dans lequel est placée la membrane, préalablement découpée en une bande de 4 cm de long et 0.8 cm de large. Les températures T1 et T2 déterminent le taux d'humidité relative. La mesure de la conductivité est réalisée dans le plan (4 électrodes).

Mesures

Des mesures préliminaires ont montré que les conductivités présentent une forte dépendance à l'historique de la membrane. (Phénomène analogue dans le cas du Nafion et qui s'explique par la durée nécessaire pour atteindre un état d'équilibre).

Le protocole adopté est le suivant : équilibre établi à 10%RH pour une température T2 déterminée, T1 fixé en fonction du degré d'humidité relative choisi.

Les résultats obtenus (tableau 1) sont présentés sur la figure 3 pour trois valeurs de T2 : 80°C, 92°C, 100°C.

Résultats

Le maximum de conductivité atteint à 100°C est de 230mS/cm. C'est une valeur très élevée, qui ne semble pas cohérente avec les conductivités mesurées dans les autres conditions (HR, T). La valeur de la conductivité à 80°C (0.7 mS/cm) ne correspond pas à celle calculée à partir de la résistance interne mesurée en pile à combustible qui est dix fois supérieure (70 mS/cm).

Tableau 1 : conductivité à différentes températures en fonction du %RH

RH %	80 °C	92 °C	100 °C
10	0,105		
25	0,224	0,12	0,217
50	1,675	1,35	1,311
75	3,456	5,6	6,457
95	7,16	20,23	230,054

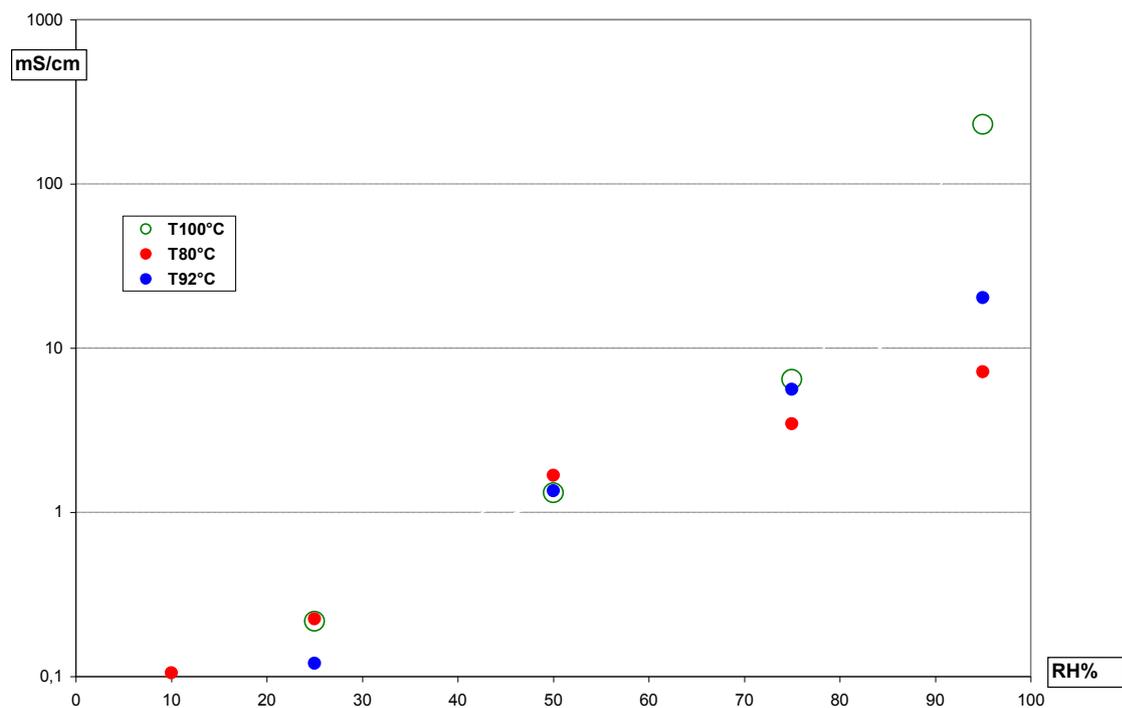


Figure 3 : évolution de la conductivité en fonction du %RH à 80°C, 92 °C et 100°C.

Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Résumé

La synthèse et la caractérisation de nouvelles membranes à conduction protonique, pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ont été réalisées. Une étude sur des molécules modèles a permis de mieux appréhender la stabilité thermique et électrochimique du polyéthersulfone sulfoné (S-PES). Des membranes à base de polyéthersulfone sulfoné greffés à l'octylamine (S-PESOS) et des membranes mixtes à base de S-PESOS et S-PES ont été caractérisées d'un point de vue physicochimique et électrochimique.

L'effet de la réticulation chimique sur les propriétés des membranes a été évalué. Les membranes réticulées présentent des bonnes propriétés mécaniques, des conductivités ioniques et une stabilité chimique suffisantes pour être utilisées dans les piles à combustible à membrane échangeuse de proton. L'étude des propriétés de transport dans ces électrolytes acides a été approfondie en corrélant des mesures thermiques avec des mesures électrochimiques, thermomécaniques et les performances en pile.

Mots clés: pile à combustible à membrane échangeuse de protons, conductivité ionique, taux de sulfonation, polyéthersulfone.

Résumé en anglais

The synthesis and characterizations of new membranes with for proton exchange membrane fuel cell were carried out. Thermal and electrochemical stability of sulfonated polyethersulfone (S-PES) were studied. Sulfonated polyethersulfone grafted with octylamine (S-PESOS) membranes and binary S-PESOS and S-PES membranes were characterized from a physicochemical and electrochemical point of view.

The effect of chemical cross-linking on the membrane properties was evaluated. The cross-linked membranes showed sufficient mechanical properties, ionic conductivities and chemical stability to be used as electrolyte in the proton exchange membrane fuel cell. The proton transport mechanisms, in this acid electrolyte, were deepened correlating thermal and electrochemical properties, thermomechanical measurements and fuel cells performances.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell, ionic conductivity, degree of sulfonation, polyethersulfone.